



Nanorhéologie et autres problèmes de polymères aux interfaces

Cyprien Gay

► To cite this version:

Cyprien Gay. Nanorhéologie et autres problèmes de polymères aux interfaces. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1997. Français. NNT : 1997PA066347 . tel-00921712

HAL Id: tel-00921712

<https://theses.hal.science/tel-00921712>

Submitted on 20 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution| 4.0 International License

Thèse de Doctorat présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité :
Physique

par

CYPRIEN GAY

Sujet :

**NANORHÉOLOGIE ET AUTRES PROBLÈMES
DE POLYMÈRES AUX INTERFACES**

Soutenue le 26 septembre 1997 devant le jury composé de

M. FRANÇOIS BOUÉ	<i>Rapporteur</i>
M. ÉDOUARD BRÉZIN	<i>Président</i>
M. PIERRE-GILLES DE GENNES	
M. HUBERT HERVET	
M. LUDWIK LEIBLER	<i>Rapporteur</i>
M. GIUSEPPE MARRUCCI	
M. ÉLIE RAPHAËL	

NANORHÉOLOGIE ET AUTRES PROBLÈMES DE POLYMÈRES AUX INTERFACES.

Un polymère thermoplastique fondu glisse sur une surface solide lisse et non-adsorbante: la vitesse est non nulle à l'interface. Le glissement est réduit si l'on greffe des macromolécules à la surface.

Dans ce travail théorique, nous modélisons cette réduction du glissement à l'aide de mécanismes moléculaires, donc à l'échelle nanométrique. Le comportement microscopique des molécules et la réponse rhéologique macroscopique de l'interface sont décrits.

Les prédictions du modèle présenté et celles d'autres modèles moléculaires sont confrontées aux résultats des expériences menées par une équipe du laboratoire. Un certain nombre des lois de comportement sont expliquées, mais la gamme explorée des paramètres ne permet pas de départager tous les modèles. Un test différent est proposé, utilisant des polymères en étoile.

D'autres problèmes ont été abordés: conformation d'une macromolécule unique dans un fondu chimiquement différent, statique d'une brosse polymère et d'une étoile dans les mêmes conditions, pénétration partielle d'un fondu dans une brosse chimiquement identique très dense, généralisation aux polymères branchés statistiques d'une méthode de séparation de polymères en étoile en solution diluée, détermination du point de gel pour une structure constituée de polymères en anneau (gel "olympique"), dynamique d'étalement d'une goutte d'hélium superfluide analogue à celle d'une goutte de polymère liquide.

NANORHEOLOGY AND OTHER INTERFACE POLYMER PROBLEMS.

Molten thermoplastic polymers slip on smooth, non-adsorbing, solid surfaces: the fluid velocity is non-zero at the interface. Slippage is reduced if macromolecules are grafted on the surface.

In this theoretical work, we modelize the slippage reduction through molecular mechanisms, i.e., on the nanometric scale. The microscopic behaviour of the molecules and the macroscopic rheological response of the interface are described.

The predictions of this model and of other molecular models are compared with the experimental results obtained by a team in the laboratory. The observed behaviour is explained to some extent, but the explored range of the parameters does not allow for a choice between all the models. A different test is suggested, using star polymers.

Other problems were studied: conformation of a single macromolecule in a chemically different melt, statics of a polymer brush and of a star in the same conditions, partial penetration of a melt inside a chemically identical, very dense brush, generalization of a separation method for diluted star polymers to the case of statistically branched polymers, determination of the gelation point for a structure made of ring polymers ("Olympic" gel), spreading dynamics of a superfluid helium droplet which is similar to that of a droplet of liquid polymer.

A mon grand-père,
qui m'a éveillé à la
physique.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes que j'y ai côtoyées. Leur aide s'est manifestée sous de multiples formes. Je leur dois d'avoir pu mener à son terme ce travail.

PIERRE-GILLES DE GENNES m'a accueilli au laboratoire et m'a fait l'honneur de nombreuses discussions chaleureusement scientifiques. J'ai reçu auprès de lui une formation inestimable.

MADELEINE VEYSSIÉ m'a ouvert son bureau. Sous sa bienveillante direction et sous celle de CLAUDINE WILLIAMS, nous avons constamment respiré un air de bonne humeur et de générosité enthousiastes.

ANNE-MARIE CAZABAT et son équipe ont guidé mes premiers pas dans la recherche lors de mon stage de DEA.

ELIE RAPHAËL a accompagné l'ensemble de mon travail de thèse au sein de l'équipe des théoriciens. J'ai acquis auprès de lui une grande part de mon éducation scientifique et de ma méthode de recherche.

Les autres théoriciens de l'équipe, MIGUEL AUBOUY, THOMAS BOUTREUX, MATHIEU HÉBERT, RAMA KANT, HAO LI, HERNÁN MAKSE, m'ont également beaucoup apporté. J'ai été heureux de travailler à leurs côtés, ainsi qu'auprès de FABRICE DOS SANTOS, de DENIS RICHARD et d'OLIVIER THÉODOLY qui ont séjourné dans l'antre des théoriciens.

J'ai bénéficié d'échanges nombreux et fructueux avec l'équipe "glissement" du laboratoire, EMMANUEL DURLIAT, JOHN FOLKERS, HUBERT HERVET, LILIANE LÉGER ET GILLES MASSEY.

GILLES JANDEAU m'a fait mainte fois profiter de sa compétence en micro-informatique.

L'aide de FLORENCE BONAMY, JOSETTE COME-GARY, FRANÇOISE DAVID, MARIE-FRANCE JESTIN, JOSÉLITA LABIRIN, FRANÇOISE OTT ET JÉRÔME WEISZ m'a été précieuse.

Le soutien, la complicité, l'amitié des autres techniciens, chercheurs et étudiants du laboratoire ont accompagné ces années heureuses.

A tous, j'adresse mes profonds remerciements.

ARMAND AJDARI, FRANÇOISE BROCHARD et JEAN-LOUIS VIOVY m'ont beaucoup apporté à l'occasion de travaux de collaboration et de discussions. Qu'ils en soient tout spécialement remerciés.

MIGUEL AUBOUY, THOMAS MAURIN et ELIE RAPHAËL ont bien voulu relire le manuscrit et prendre le temps de me faire des remarques nombreuses et pertinentes. Je les remercie pour leur travail minutieux. Ma présentation orale a bénéficié des critiques radicales et constructives de PASCALE FABRE, VIRGINIE PONSINET et ELIE RAPHAËL. Je les en remercie.

FRANÇOIS BOUÉ et LUDWIK LEIBLER ont accepté la tâche particulièrement astreignante d'examiner ce mémoire de thèse en tant que rapporteurs. Je les en remercie sincèrement.

J'adresse à FRANÇOIS BOUÉ, EDOUARD BRÉZIN, PIERRE-GILLES DE GENNES, HUBERT HERVET, LUDWIK LEIBLER, GIUSEPPE MARRUCCI et ELIE RAPHAËL, le témoignage de ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail, et pour l'honneur qu'ils me font d'assumer la charge de participer au jury.

Mon épouse EMMANUELLE a accompagné et illuminé mon travail. Merci.

Présentation

Les polymères, si présents dans notre vie quotidienne, recèlent encore bien des mystères. Ainsi, l'un des procédés de mise en forme les plus utilisés, l'*extrusion*, voit ses possibilités limitées par des instabilités d'écoulement du polymère en sortie de processus¹. L'une des origines de ces instabilités pourrait être un glissement du polymère fondu, localisé à la paroi de la filière qu'il emprunte.

L'étude théorique que nous présentons a porté principalement sur cette question du glissement, étudié à l'échelle moléculaire² [1, 2, 3, 4]. Il s'agit donc d'une étude de *rhéologie interfaciale* de polymères à l'échelle *nanométrique*. Une équipe du laboratoire a mené des expériences sur ce sujet; la confrontation de l'approche théorique et des résultats expérimentaux a été régulière et fructueuse.

D'autres investigations, sur des sujets de statique des polymères liquides ainsi que sur des sujets connexes, ont été menées parallèlement à cette étude: conformations d'une chaîne plongée dans un fondu chimiquement différent³ [5], statique d'une étoile aux bras peu nombreux dans un fondu compatible⁴ [6], statique d'une brosse et d'une étoile dans un fondu chimiquement différent⁵ [5], pénétration partielle d'un fondu dans une brosse chimiquement identique mais très dense⁶ [7], méthode de caractérisation des polymères branchés en solution diluée⁷ [8], conditions d'obtention d'un gel formé de polymères en anneau⁸ [9], dynamique finale d'étalement d'une goutte d'hélium superfluide sur un substrat solide, dans une approche inspirée d'un problème d'étalement de polymère⁹ [10].

Ce mémoire inclut une présentation, inévitablement parcellaire, des connaissances et des domaines de recherche sur lesquels s'appuient les travaux effectués. Il s'agit des chapitres 1 à 3 (à l'exception du paragraphe 3.2.5), de la première partie du chapitre 4 (jusqu'au paragraphe 4.3.1), et de quelques paragraphes des chapitres 5 et 7.

Le texte est organisé comme suit¹⁰.

¹Ces instabilités de l'extrudat sont décrites au paragraphe 2.3.1.

²Chapitre 5.

³Paragraphe 3.2.5.

⁴Paragraphe 4.3.2.

⁵Paragraphe 4.3.3.

⁶Section 4.4.

⁷Chapitre 6.

⁸Chapitre 7.

⁹Chapitre 8.

¹⁰Remarques sur la typographie et sur l'organisation des chapitres. Les références bibliographiques (notées [11] dans le corps du texte) et la table des matières sont situées en fin de volume. Les équations et les figures sont repérées par un numéro précédé de celui du chapitre. Chaque chapitre commence par

La première partie présente quelques aspects de statique et de dynamique des polymères liquides: après une introduction générale aux polymères (chapitre 1) et un aperçu des propriétés et de la mise en oeuvre des fondus (chapitre 2), le chapitre 3 aborde la théorie des fondus (propriétés en volume).

La deuxième partie est consacrée aux chaînes greffées: leur comportement à l'équilibre est étudié au chapitre 4, et le problème du glissement d'un fondu sur une surface greffée fait l'objet du chapitre 5.

Enfin, la troisième partie regroupe les thèmes voisins (Chapitres 6 à 8).

une version abrégée en anglais. Les chapitres 6 et 8 sont constitués chacun d'un article en anglais précédé d'une version abrégée en français. Outre le signe habituel " $=$ " d'égalité, nous utilisons le signe " \equiv " pour donner une définition de l'un des deux membres ou d'un de leurs facteurs, le signe " \approx " pour désigner une égalité approximative entre deux quantités (e.g., $3.3 \approx 3.4$), le signe " \cong " pour indiquer que les deux membres sont égaux à un facteur multiplicatif (numérique) près (la dépendance par rapport à chacun des paramètres est la même pour les deux membres: $R \equiv aN^{3/5}P^{-1/5} \cong 3aN^{3/5}P^{-1/5}$), et le signe " \propto " pour indiquer une proportionnalité entre les deux membres (uniquement en ce qui concerne les dépendances explicitées dans la relation: $R \propto P^{-1/5}$).

Presentation

Polymers are present in our day-to-day life. Yet many points remain to be fully understood. For instance, one of the most frequently used shaping processes, namely *extrusion*, is limited by instabilities that appear in the resulting polymer flow ¹¹. One of the possible origins of these instabilities might be the existence of slippage of the polymer at the die wall.

The theoretical study presented here is mainly devoted to the slippage problem seen on the molecular scale ¹² [1, 2, 3, 4]. Hence, it deals with polymer *interfacial rheology* on the *nanometric* scale. A group in the laboratory led experiments on this subject: frequent and fruitful confrontations between the theoretical approach and the experimental results were possible.

Other investigations were led simultaneously on subjects of liquid polymer statics and on connex topics: conformations of a chain immersed in a chemically different melt ¹³ [5], statics of a star with few arms in a compatible melt ¹⁴ [6], statics of a brush and of a star in a chemically different melt ¹⁵ [5], partial penetration of a melt inside a chemically identical, very dense brush ¹⁶ [7], characterization method for branched polymers in dilute solution ¹⁷ [8], conditions for the construction of a gel formed by ring polymers ¹⁸ [9], late spreading dynamics of a superfluid helium droplet on a solid substrate, in an approach inspired from a problem of polymer spreading ¹⁹ [10].

This report includes a necessarily non-exhaustive presentation of the knowledge and research fields on which the present studies rely, namely chapters 1 to 3 (except paragraph 3.2.5), the first part of chapter 4 (up to paragraph 4.3.1), and a few paragraphs in chapters 5 et 7.

The text is organized as follows ²⁰.

¹¹These extrudate instabilities are described in paragraph 2.3.1.

¹²Chapter 5.

¹³Paragraph 3.2.5.

¹⁴Paragraph 4.3.2.

¹⁵Paragraph 4.3.3.

¹⁶Section 4.4.

¹⁷Chapter 6.

¹⁸Chapter 7.

¹⁹Chapter 8.

²⁰Remarks on typography and on the way chapters are organized. References (indicated as [11] within the text) and the table of contents are located at the very end. Equations and figures are indicated by a number that follows the chapter number. Each chapter starts with an abridged English version. Chapters 6 and 8 each consist in an article in English that follows an abridged French version. In addition

The first part presents a few aspects of the statics and dynamics of liquid polymers: after a general introduction to polymers (chapter 1) and an overview of the properties and transformation of polymer melts (chapter 2), chapter 3 deals with the theory of melts (bulk properties).

The second part is devoted to grafted chains: their equilibrium behaviour is studied in chapter 4, and the slippage of a melt on a grafted surface is studied in chapter 5.

Finally, the neighbouring topics are presented in the third part (chapters 6 to 8).

to the usual "=" equality sign, we use " \equiv " to give a definition of one of the two sides or of one factor, we use sign " \approx " to indicate an approximative equality (e.g., $3.3 \approx 3.4$), sign " \cong " to indicate that two quantities are equal within a multiplicative, numerical factor (both sides depend on all parameters in the same way: $R \equiv aN^{3/5}P^{-1/5} \cong 3aN^{3/5}P^{-1/5}$), and sign " \propto " to indicate proportionality (which involves only those dependences present in the relation: $R \propto P^{-1/5}$).

Partie I

**Statique et dynamique de polymères
liquides**

Chapitre 1

Généralités sur les polymères

Résumé

Les matériaux polymères sont caractérisés par leur nature chimique, par l'architecture des molécules et par l'état qu'elles adoptent selon les conditions thermodynamiques. Nous présentons quelques types de synthèse et leur effet sur la stéréochimie et sur la polydispersité. Nous indiquons enfin quelques méthodes de caractérisation et de fractionnement ¹.

¹La plupart des éléments présentés dans ce chapitre sont tirés des références [12, 13].

Abridged English Version

The macromolecular nature of polymeric materials ² was suggested in 1920 by Stautinger and demonstrated during the 1920s: the basic element of these materials are long molecular chains of covalently bonded atoms. The repeating unit is usually called a monomer.

1.1 Various types of polymers and applications

The information contained in polymers varies greatly; it is present in the architecture of the molecule (type and position of branching) and in the sequence of monomers when several types are present.

Some biological polymers like DNA and RNA contain a huge amount of information; they are purely linear molecules: information is contained in the sole sequence of monomers.

Some natural polymers and most synthetic polymers contain very little information: they consist of almost only one type of monomers (they are called *homopolymers*); only branching contains information.

Copolymers constitute an intermediate type of polymers: they contain a few different types of monomers; their sequence and architecture are greatly intertwined.

In the remainder of the present work, we are almost only concerned with homopolymers.

1.1.1 Classification of polymeric materials

Thermoplastics consist of independent macromolecules, which may be linear or branched. They are in the liquid state above a certain temperature. In the solid state, some of them are *amorphous*, others are *semi-crystalline* (figure 1.2).

Elastomers consist in a loosely cross-linked network (figure 1.3a). They resist large deformations without breaking.

Thermosets (figure 1.3b) consist in a highly cross-linked network. They are almost rigid.

1.1.2 Some usual homopolymers

Some usual homopolymers are presented on figures 1.4 and 1.5.

1.1.3 Copolymers

The elaboration of new homopolymers has now most often given way to that of materials uniting properties of different polymers. Since two different homopolymers are most usually incompatible, emphasis is given to *copolymers* which contain, within the molecular structure, several different types of monomers. Different possible arrangements of the monomers can be obtained, which yields different types of copolymers (figure 1.6).

Incompatibility between various parts of a copolymer often creates microphase separation (figure 1.7).

²Most elements presented in this chapter are taken from references [12, 13].

1.1.4 Liquid polymers

In the liquid state, when solvent is added, a homopolymer can be observed in different concentration regimes: *dilute*, *semi-dilute* and *concentrated solutions* (figure 1.8). The *melt* is the no-solvent limit.

1.2 Synthesis methods

We define *tacticity*, *monomer orientation* (head-to-head and head-to-tail choice in some cases) and *polydispersity*.

1.2.1 Synthesis classification

Carothers' classification of polymerization mechanisms is based on the products of reaction (figures 1.11 and 1.12): *polycondensation* reactions produce by-products of small molecular weights, whereas *polyadditions* do not (they imply multiple-bond or ring opening).

The way macromolecules are built allows for another classification (figure 1.13). In *step-polymerizations*, growing chains react either with free monomers or with other growing chains. In *chain-polymerizations*, in contrast, growing chains only react with yet unreacted monomers.

Due to reaction requirements (temperature and heat transfer, viscosity and species diffusion), a variety of processes are used. Most usually, they specifically depend on the particular synthesis being carried out.

1.2.2 Influence of synthesis on tacticity

A precise knowledge of the reaction mechanism is required to really predict the influence of the synthesis conditions on the stereochemistry of the product. Most effects in this area are now obtained through catalysis reactions. Ziegler and Natta led the first stereo-controlled reactions in the 1950s. New methods now most often imply metallocene catalysts [14].

1.2.3 Step-polymerization and polydispersity

Carothers' theory of step-polymerization yields the number-averaged molar mass of the polymer (equation 1.6) as a function of the extent of reaction p (equation 1.5).

A more complete statistical theory, due to Flory, also gives the mass-averaged molar mass (equation 1.12) and the polydispersity index $I \simeq 2$ (equation 1.13).

Polydispersity is thus important for samples prepared through step-polymerization.

1.2.4 Chain-polymerization and polydispersity

A similar analysis can be carried out for chain-polymerization. The resulting polydispersity depends on the termination reactions that dominate. Polydispersity is still high: $1.5 \leq I \leq 2$ (equations 1.16 and 1.17).

The only exception is anionic polymerization, for which termination reactions are almost absent in some cases. This type of situation is referred to as *living polymers*: the

reaction goes on if monomer is added. The molar mass distribution of living polymers is very narrow (equation 1.21).

In the following chapters, we consider *monodisperse melts* (i.e., of ideally narrow molar mass distributions). In practice, they must be prepared by anionic polymerization or obtained from a more polydisperse melt by fractionation.

1.2.5 Synthesis and branching

Branching has drastic consequences on viscosity (at low degrees of branching) and on elasticity (at higher levels of branching, when the sample is a gel instead of a liquid).

When step-polymerization is used, a careful choice of stoichiometry between regular difunctional units and multifunctional units (which initiate branching) usually allows for a satisfactory control (figure 1.15).

In most cases, classical synthesis methods using chain-polymerization cannot eliminate branching (figure 1.16). Metallocene catalysts, however, allow for a control of transfer reactions towards pre-existing chains and are therefore useful for controlling branching [14].

1.2.6 Characterization and fractionation

For some applications or studies, narrow distributions are needed. Sometimes, only characterization is required. We here present some usual methods that apply to linear polymers. A possible method for branched polymers is presented in chapter 6.

Characterization

Some methods are purely observatory: they give access to some information about the mass distribution but do not allow for any separation.

Colligative properties of a solution are related to the sole number of molecules of solute (in the limit of high dilutions). Characterization methods that use these properties correspondingly yield the number-averaged molar mass of the polymer sample: membrane osmometry, vapour pressure osmometry, ebulliometry and cryoscopy.

In some cases, it is possible to analyse quantitatively the chain ends. If some complementary data is known on the polymer, it yields useful information.

Scattering methods (light scattering, small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering) give access to the mass-averaged molar mass \overline{M}_w of the sample (équation 1.2).

Dilute solution viscometry yields an averaged molar mass that is intermediate between \overline{M}_n and \overline{M}_w (equation 1.22).

Fractionation methods

Precipitation can be used as a fractionation method: when a bad solvent is progressively added or when the solution is cooled down, long chains segregate first from the solution. A careful process yields fractions whose mass distributions are narrower than that of the initial sample. This process is slow, however, and fractions are not very narrow.

Gel permeation chromatography allows for a much better resolution. The solution is made to pass through a porous medium (usually gel beads). Small molecule explore

many pores and are slow, whereas longer molecules are more rapid. Transit time and synchronized detection yield almost the complete molar distribution. Fractions of quite narrow distributions can also be extracted.

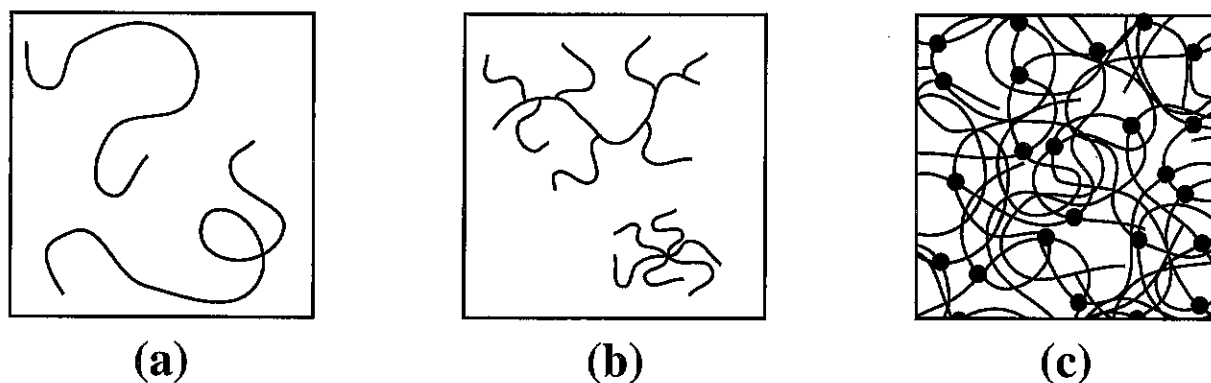


Figure 1.1: Trois architectures possibles de molécule. (a) Chaînes linéaires. (b) Molécules branchées: elles contiennent chacune quelques points de branchement; leur extension est finie. (c) Réseau réticulé: les molécules sont liées par des liaisons permanentes (covalentes); le réseau s'étend à tout l'échantillon.

Figure 1.1: Three possible molecule architectures. (a) Linear chains. (b) Branched molecules: each of them contains a few branching points; their spatial extension is finite. (c) Crosslinked network: molecules are linked through permanent, covalent bonds; the network extends over the whole sample.

Introduction

Les propriétés des matériaux polymères diffèrent souvent notablement de celles des autres matériaux. Ainsi, dès 1820, Thomas Hancock observa la rhéofluidité du caoutchouc naturel: sa fluidité augmente s'il est soumis de façon répétée à d'importantes déformations. Vingt ans plus tard, Goodyear obtint un caoutchouc aux propriétés élastiques améliorées, en chauffant le caoutchouc naturel avec du soufre: la vulcanisation était née. La seconde moitié du dix-neuvième siècle vit l'apparition de nombreux polymères synthétiques et l'amélioration de polymères naturels.

Pourtant, leur nature macromoléculaire était alors insoupçonnée: on les croyait composés de petites molécules associées physiquement en agrégats. C'est en 1920 que Hermann Staudinger formula l'hypothèse que les polymères étaient composés de très grandes molécules (appelées *macromolécules*) constituées de la répétition de groupes chimiques simples liés entre eux par des liaisons covalentes: les *monomères*. Ses travaux de la décennie 1920-1930 convainquirent peu à peu ses contemporains de la validité de cette hypothèse. Dans les années qui suivirent, des contributions décisives, tant expérimentales



Figure 1.2: Polymère thermoplastique à l'état solide. (a) Thermoplastique amorphe: la conformation des molécules est désordonnée. (b) Thermoplastique semi-cristallin: certaines zones (domaines cristallins) présentent un arrangement ordonné de brins appartenant à des molécules différentes.

Figure 1.2: Solid thermoplastic polymer. (a) Amorphous thermoplastic: the molecules have disordered conformations. (b) Semi-crystalline thermoplastic: some regions (crystalline domains) display ordered arrangements of chain strands that belong to different molecules.

que théoriques, furent apportées par Paul Flory, au coeur d'une physique des polymères déjà en fort développement.

1.1 Types de polymères et applications

Les polymères existent aujourd'hui en très grand nombre. Ils recèlent une quantité d'information très variable; celle-ci peut constituer un critère de classification.

Les polymères biologiques sont le plus souvent des macromolécules linéaires (sans ramification). Ils n'en contiennent pas moins une gigantesque quantité d'information, car plusieurs types de monomères coexistent dans une même molécule, dans une très longue séquence bien déterminée. L'information contenue dans cette séquence est vitale pour l'organisme³. Ainsi, les protéines, qui ont de multiples fonctions dans la cellule, peuvent atteindre quelques centaines de monomères choisis parmi vingt acides aminés distincts.

³Pour l'ADN, on sait aujourd'hui qu'une partie seulement de l'information présente est pertinente, directement utilisable par la cellule pour l'élaboration de protéines. Il est cependant admis comme probable que les autres segments (brins non-codants) aient un rôle sinon dans l'évolution à long terme de l'expression des gènes dans l'organisme (vieillesse), du moins dans l'évolution de l'espèce (un brin non-codant pouvant être réactivé par une mutation).

La séquence de ces monomères détermine dans une large mesure la conformation de la protéine dans l'espace, décisive notamment pour l'activité enzymatique, vitale pour la cellule. L'ARN et l'ADN également, avec quatre types de monomères, contiennent une grande quantité d'information (le patrimoine génétique de l'organisme), même si leur conformation est essentiellement indépendante de la séquence des monomères ⁴.

Certains polymères naturels, et la plupart des polymères synthétiques connus depuis longtemps, comportent au contraire assez peu d'information: les molécules qui les composent consistent en une répétition d'un monomère unique, presque sans variation: on les appelle des *homopolymères*. L'information qu'ils contiennent concerne essentiellement l'architecture du polymère (points de branchement et portions linéaires). Nous donnons ci-dessous (paragraphe 1.1.1) un aperçu des structures possibles. Nous présentons quelques homopolymères, parmi les plus courants, au paragraphe 1.1.2.

Dans une catégorie intermédiaire entre les polymères biologiques à grande quantité d'information et les homopolymères, on pourrait classer les *copolymères*, constitués d'un agencement de quelques types de monomères seulement. L'architecture et la séquence sont cette fois-ci indissolublement liées: non seulement un point de branchement peut coïncider avec un changement de type de monomère, mais la conformation de la molécule dans l'espace est très directement dépendante de la séquence des monomères; nous évoquons ces aspects au paragraphe 1.1.3.

Dans ce travail, nous étudierons uniquement les propriétés des homopolymères, le plus souvent des polymères linéaires, mais parfois également des polymères branchés. Nous nous restreignons même aux polymères liquides, dont nous donnons quelques éléments de description au paragraphe 1.1.4.

1.1.1 Classification des matériaux polymères

Une classification usuelle distingue les polymères *thermoplastiques*, les *élastomères*, et les *thermostables*. Ces catégories de comportement correspondent en fait à différentes architectures de matériau, à l'échelle moléculaire.

Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont liquides au-dessus d'une certaine température. Ils sont en effet constitués de molécules linéaires ou branchées (figure 1.1), qui ont donc chacune leur autonomie; c'est ce qui autorise la liquéfaction de ces matériaux. A l'état solide, on distingue les thermoplastiques *amorphes* et les thermoplastiques *cristallins*. Dans les thermoplastiques amorphes, la conformation des molécules est entièrement désordonnée (figure 1.2a); ils sont caractérisés par une température T_g de transition vitreuse, entre l'état solide et l'état liquide, qui correspond à la mise en mouvement des molécules. Les thermoplastiques cristallins (plus exactement semi-cristallins) présentent au contraire des domaines cristallins, très ordonnés (figure 1.2b); une température de fusion T_m marque le passage de ces domaines cristallins à l'état liquide. La différence entre les deux types de thermoplastiques provient tout à la fois d'une interaction plus ou moins importante

⁴D'autres polymères biologiques (cellulose, actine par exemple) ont au contraire un rôle structural dans la cellule, et se classeraient plutôt avec les polymères synthétiques (homopolymères).



Figure 1.3: (a) Elastomère, constitué d'un réseau réticulé assez lâche; la liberté des molécules sur de grandes longueurs confère au matériau son élasticité. (b) Polymère thermostable: réseau très serré; le matériau est rigide.

Figure 1.3: (a) An elastomer is a loosely crosslinked network. The elasticity of the material arises from the conformational freedom of long strands of the molecules. (b) Thermoset: densely crosslinked network. The material is rigid.

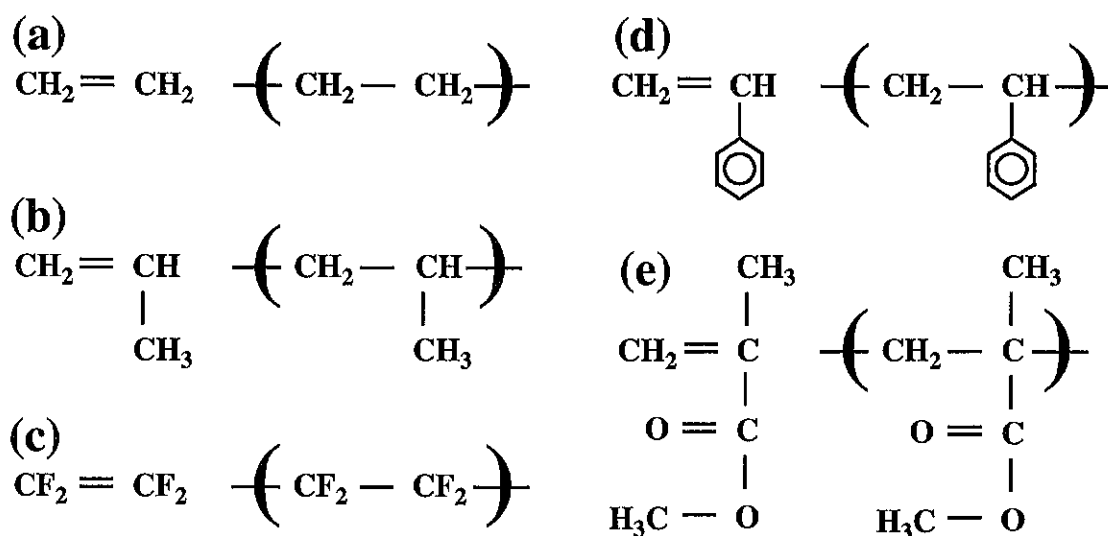


Figure 1.4: Quelques homopolymères courants et leurs principales applications. (a) Polyéthylène (PE). Objets moulés, canalisations, films, isolation électrique. (b) Polypropylène (PP). Plus rigide et moins dense que le PE. Usages similaires. (c) Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Moulage, films, revêtements, "Teflon"; chimiquement inerte, excellent isolant électrique, faible coefficient de friction. (d) Polystyrène (PS). Objets moulés bon marché. (e) Polyméthylméthacrylate (PMMA). Objets moulés et films transparents, hublots d'avion. Plus cher que le PS.

Figure 1.4: A few common homopolymers and applications. (a) Polyethylene (PE). Moulded objects, tubing, films, electrical insulation. (b) Polypropylene (PP). Stiffer, lower density than PE. Similar uses. (c) Polytetrafluoroethylene (PTFE). Mouldings, films, coatings, "Teflon"; chemically inert, excellent electrical insulator, low friction coefficient. (d) Polystyrene (PS). Cheap moulded objects. (e) Polymethylmethacrylate (PMMA). Transparent sheets and mouldings, aeroplane windows. More expensive than PS.

entre monomères de brins voisins (interaction à courte distance), et d'une architecture de molécule plus ou moins favorable aux conformations collectives ordonnées.

Les élastomères

Les élastomères sont des solides ayant une forte élasticité. Ils sont constitués d'un réseau, réticulé de manière assez lâche (figure 1.3a). Cette caractéristique permet au matériau d'être élastique (les chaînes étant liées, elles reviennent à leur conformation initiale), et de résister à de très grandes déformations en comparaison avec les objets usuels (étirement possible d'un facteur pouvant aller jusqu'à trois ou même dix). On parle d'*élastomère* pour un réseau en l'absence de tout solvant. Le terme de *gel* désigne en général un réseau constitué en présence de solvant, et dont les points de réticulation sont corrélativement plus distants.

Les thermostables

Les thermostables sont des solides rigides, dénaturés plutôt que fondus par une élévation excessive de la température. Ils sont constitués d'un réseau réticulé très serré (figure 1.3b): la faible distance entre points de réticulation n'autorise aucune élasticité particulière.

1.1.2 Quelques polymères usuels

Nous présentons quelques polymères usuels et leurs principales applications (figures 1.4 et 1.5).

Les différents polymères, lorsqu'ils sont à l'état liquide, sont très rarement miscibles⁵, du fait de l'incompatibilité chimique de leurs monomères, magnifiée par leur nombre. De même, certains solvants seulement sont utilisables pour chaque polymère. Une classe particulière de polymères est donc constituée de ceux qui sont solubles dans le plus courant des solvants, l'eau. Les *polymères hydrosolubles* (parmi lesquels le POE est le plus courant, figure 1.5h), suscitent un effort important de recherche, notamment du fait des préoccupations environnementales.

1.1.3 Copolymères

Après un siècle et demi de chimie des polymères, l'élaboration de nouveaux homopolymères (paragraphe 1.1.2 ci-dessus) est aujourd'hui plutôt marginale. L'essentiel des efforts porte désormais sur les propriétés obtenues à partir de celles de plusieurs polymères associés. Comme deux homopolymères différents sont le plus souvent immiscibles, on synthétise souvent des macromolécules contenant plusieurs types de monomères: on les appelle des *copolymères*.

Types de copolymères

Deux types de monomères distincts (ou davantage) peuvent être agencés de différentes manières dans l'architecture du copolymère. On distingue ainsi (figure 1.6):

- Les *copolymères statistiques* dans lesquels la séquence des monomères obéit à une loi statistique connue (une classe particulière de copolymères statistiques est constituée des *copolymères aléatoires*, dans lesquels la séquence est véritablement aléatoire).
- Les *copolymères alternés*: les différents types de monomères se succèdent immédiatement.
- Les *copolymères blocs* sont constitués de séquences assez longues du même monomère; il existe par exemple les diblocs AB (deux blocs seulement), les triblocs ABA.
- Les *copolymères branchés* dans lesquels des blocs d'une espèce sont greffés sur un squelette formé de monomères d'un autre type.

⁵Voir à ce sujet le paragraphe 3.4.4.

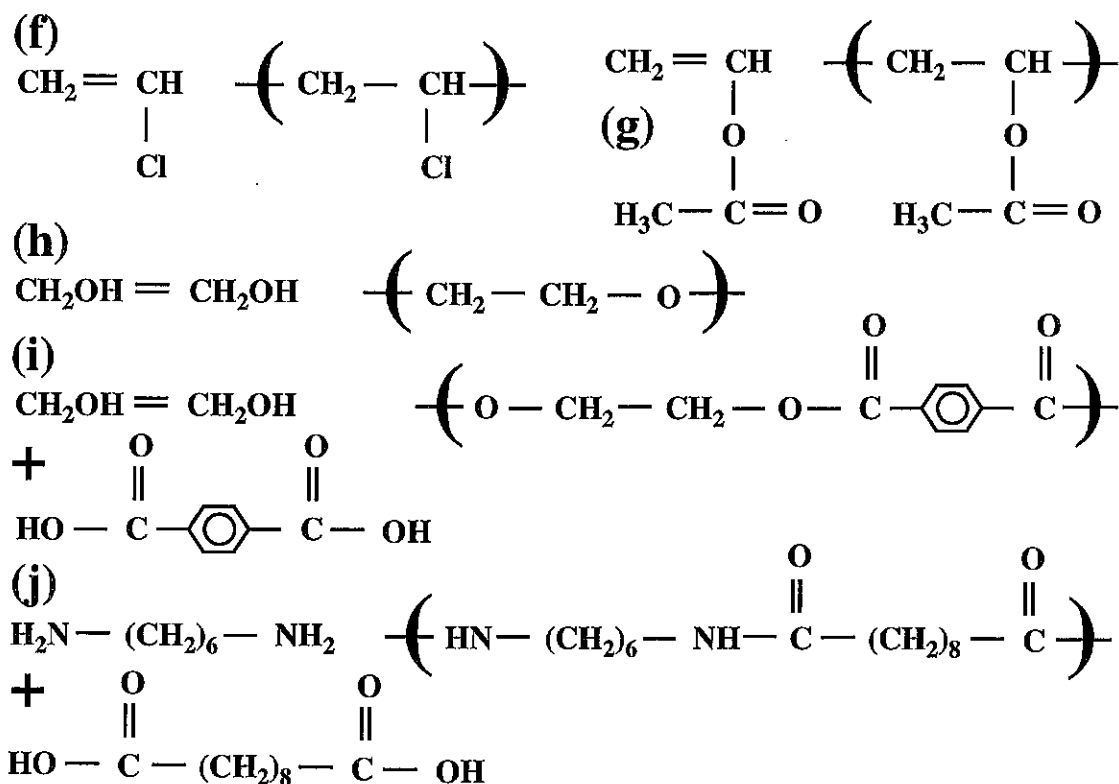


Figure 1.5: Quelques homopolymères courants et leurs principales applications. (f) Polychlorure de vinyle (PVC). Canalisations d'eau, bouteilles, disques microsillon. Une fois plastifié: imperméables, tuyaux, gainages de fils électriques. (g) Polyacétate de vinyle (PVAc). Revêtements, adhésifs, chewing gum. (h) Polyoxyéthylène (POE) ou polyéthylèneglycol (PEG), obtenu à partir de l'éthylène glycol. Films d'emballage hydrosolubles, encollage de textiles, épaississants. (i) Polytéraphthalate d'éthylène (PET), obtenu à partir de l'éthylène glycol et de l'acide téraphtalique. Fibres textiles, films, bouteilles. (j) Nylon 6.10 (polysébacate d'hexaméthylène), obtenu à partir du diamine d'hexaméthylène et de l'acide sébacique. Moulages, fibres.

Figure 1.5: A few common homopolymers and applications. (f) Polyvinylchloride (PVC). Water pipes, bottles, gramophone records. Plastified to make raincoats, flexible pipes and hose, sheathing on electrical cables. (g) Polyvinylacetate (PVAc). Surface coatings, adhesives, chewing gum. (h) Polyoxyethylene (POE) or polyethyleneglycol (PEG), obtained from ethylene glycol. Water-soluble packaging films, textile sizes, thickeners. (i) Polyethyleneterephthalate (PET), obtained from ethylene glycol and terephthalic acid. Textile fibres, films, bottles. (j) Nylon 6.10 (polyhexamethylenesebacate), obtained from hexamethylene diamine and sebacic acid. Mouldings, fibres.

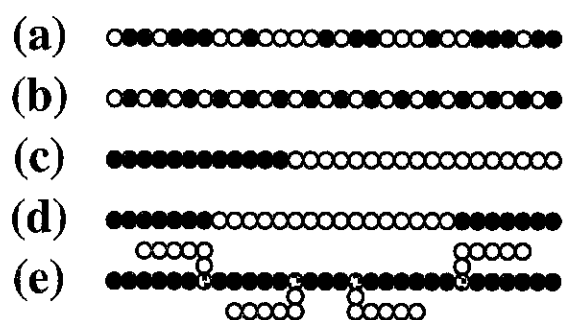


Figure 1.6: Quelques types de copolymères, constitués de seulement deux classes de monomères seulement. (a) Copolymère statistique. (b) Copolymère alterné. (c) Copolymère dibloc AB. (d) Copolymère tribloc ABA (ou copolymère téléchélique). (e) Copolymère branché.

Figure 1.6: A few types of copolymers containing only two kinds of monomers. (a) Statistical copolymer. (b) Alternating copolymer. (c) AB diblock copolymer. (d) ABA triblock copolymer (or telechelic copolymer). (e) Branched copolymer.

Ordonnement des copolymères

Les copolymères dans lesquels les différents types de monomères se succèdent assez rapidement (copolymères statistiques, alternés) constituent un polymère liquide comme un autre: la proximité forcée des monomères différents (liaisons covalentes) permet d'éviter les effets d'incompatibilité qui apparaîtraient pour les homopolymères correspondants; des propriétés intermédiaires sont ainsi obtenues.

Les copolymères blocs et branchés, au contraire, donnent lieu bien souvent à une microséparation de phases: si l'incompatibilité chimique entre monomères différents est suffisante, les blocs de même nature chimique se regroupent en régions homogènes. Le liquide résultant est donc structuré en domaines (figure 1.7), dont la forme dépend notamment de la fraction volumique relative des monomères en présence.

Si le liquide structuré ainsi obtenu est transformé en un matériau solide (par abaissement de la température ou par réticulation par exemple), on obtient un matériau structuré à l'échelle nanoscopique, dont certaines propriétés proviennent parfois de sa structure même. A titre d'exemple, même à l'état liquide, le milieu représenté sur la figure 1.7 possède un module élastique statique. En effet, les extrémités d'un type (A ici) constituent des microphases, appelées *micelles*, et les triblocs ont souvent leurs deux extrémités A dans deux micelles différentes; l'ensemble de ces pontages entre micelles constitue une sorte de réseau ⁶, qui est à l'origine du module élastique.

1.1.4 Polymères à l'état liquide

A l'état liquide (au-dessus de leur température de fusion ou de transition vitreuse), les polymères thermoplastiques peuvent être à l'état pur, mélangés ou dilués dans un solvant.

⁶Ce réseau est semi-permanent: l'incompatibilité chimique constitue une barrière pour un mouvement des blocs A d'une micelle à l'autre. Un fort taux de déformation du milieu induit cependant de tels transferts.

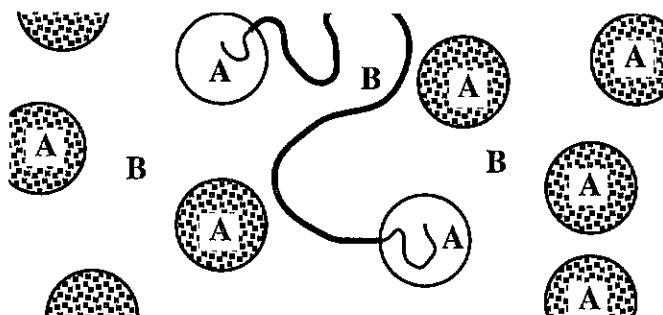


Figure 1.7: Structuration typique d'un fondu de copolymères blocs ou branchés. Des régions homogènes se forment. La conformation typique d'une molécule (ici un tribloc ABA) est représentée. L'extension et la forme des régions dépend de la longueur des blocs et de la quantité relative de monomères des deux types.

Figure 1.7: Typical organization of a molten block or branched copolymer. Homogeneous regions form. The typical conformation of an ABA triblock is shown. The extension and shape of the regions depend on the block lengths and on the relative amount of each monomer type.

Lorsqu'ils sont purs, on parle d'un *fondu* du polymère considéré. Nous en aborderons quelques aspects aux chapitres 2 et 3.

Le mélange de deux polymères fondus donne lieu le plus souvent à une séparation de phases (que nous abordons au paragraphe 3.2.4). Les cas de véritables mélanges sont plus rares; ils permettent cependant d'obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des polymères considérés.

Enfin, les polymères plongés dans un solvant possèdent des propriétés encore différentes. L'étude de la conformation des polymères en solvant conduit à distinguer différentes qualités de solvant, qui traduisent le degré d'affinité des monomères et des molécules du solvant, et qui donnent lieu à un gonflement plus ou moins prononcé de la chaîne polymère ⁷. La concentration des molécules dans la solution permet de distinguer plusieurs régimes importants. A faible concentration, les molécules ne se recouvrent pas; on parle de *solution diluée* (figure 1.8a). Si l'on concentre davantage les chaînes polymères, celles-ci se recouvrent les unes les autres; c'est une solution *semi-diluée*; Les fluctuations de densité en monomères sont importantes aux échelles spatiales inférieures à une certaine distance caractéristique ξ (figure 1.8b). A plus forte concentration, les fluctuations de densité sont minimales: il s'agit d'une *solution concentrée* (figure 1.8c), dont la situation limite est le fondu.

Dans ce travail, nous n'étudions pas les solutions ⁸, mais seulement les fondus.

⁷Le concept de qualité du solvant sera présentée au paragraphe 3.1.4.

⁸sauf dans le cadre particulier du chapitre 6.

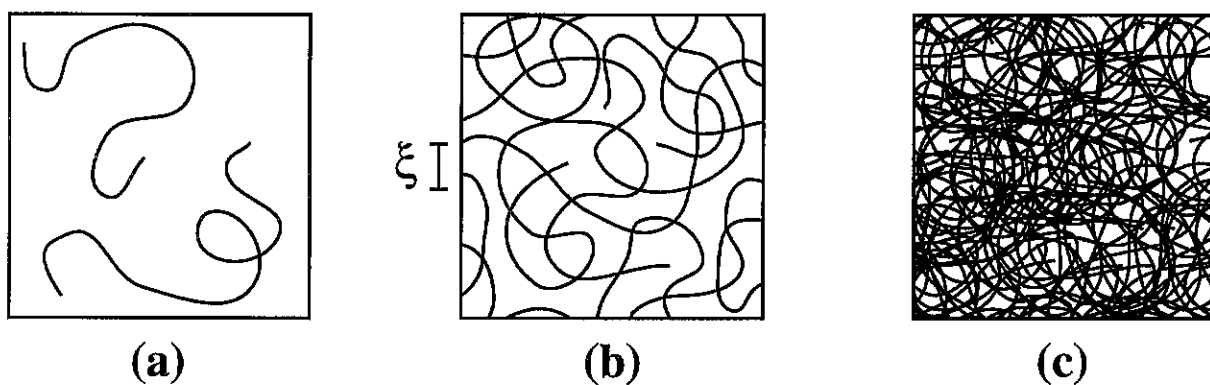


Figure 1.8: Polymères linéaires en solvant θ ou en bon solvant, selon la concentration. (a) Solution diluée, les chaînes ne se recouvrent pas. (b) Solution semi-diluée, les chaînes se recouvrent et les fluctuations de densité en monomères sont écrantées aux échelles spatiales supérieures à ξ . (c) Solution concentrée, les fluctuations de densité sont négligeables.

Figure 1.8: Linear polymer in θ or good solvent at various concentrations. (a) Dilute solution, chains do not overlap. (b) Semi-dilute solution: chains overlap; monomer concentration fluctuations are screened on length scales larger than ξ . (c) Concentrated solution with negligible density fluctuations.

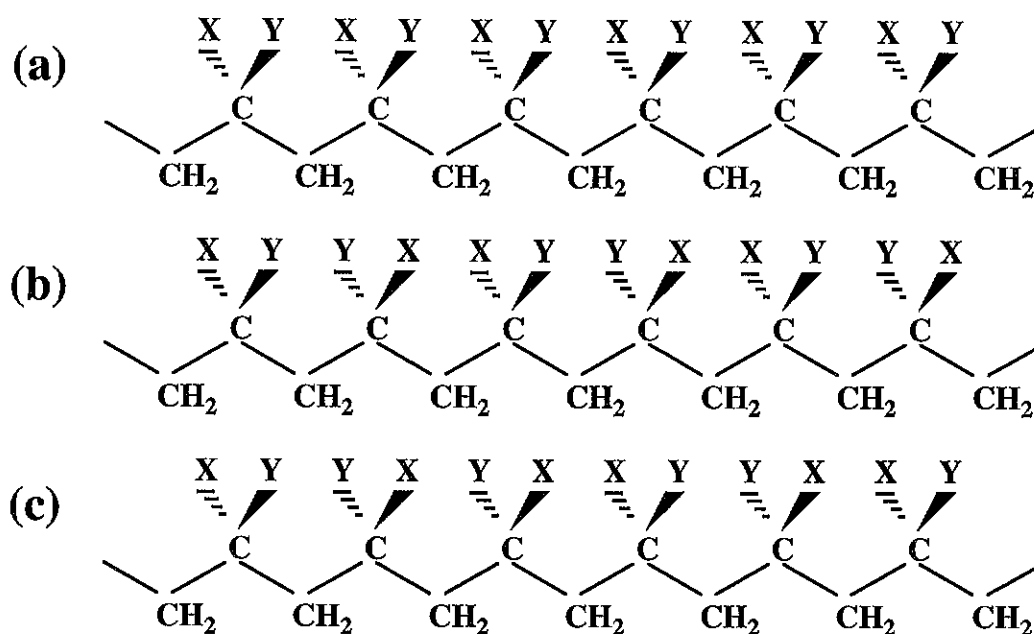


Figure 1.9: Tacticité. Les monomères $\text{CH}_2=\text{CXY}$ sont presque toujours orientés dans le même sens le long de la chaîne (ils ne sont pas tête-bêche), mais la position des groupes X et Y dans l'espace peut varier. La succession de ces positions constitue la tacticité. (a) Polymère isotactique. (b) Polymère syndiotactique. (c) Polymère atactique.

Figure 1.9: Tacticity. Monomers $\text{CH}_2=\text{CXY}$ are almost always oriented in the same direction along the chain (they are not arranged head-to-tail), but the positions of groups X and Y in space may vary. The sequence of their respective positions constitute tacticity. (a) Isotactic polymer. (b) Syndiotactic polymer. (c) Atactic polymer.

1.2 Méthodes de synthèse

Le mode de synthèse des homopolymères a une incidence sur l'orientation des monomères sur la chaîne, le cas échéant, sur la distribution en masse, ainsi que sur le nombre de points de branchement (parfois recherchés comme tel ou, le plus souvent, indésirables).

Nous définissons tout d'abord des notions de stéréochimie (tacticité, orientation des monomères) et la notion de polydispersité.

Tacticité et orientation des monomères

Lorsque l'unité répétitive du polymère est dissymétrique (chiralité ou même simple dissymétrie entre ses deux extrémités), il arrive que chaque extrémité puisse être orientée indépendamment. La statistique des orientations est alors une caractéristique supplémentaire de la chaîne.

La *tacticité* est la description des caractéristiques liées à la stéréoisomérisie. Ainsi, un polymère préparé par exemple à partir de monomères du type $\text{CH}_2=\text{CXY}$ (figure 1.9) peut présenter toutes ses unités répétitives avec les groupes X et Y disposés de la même manière (polymère isotactique), alternativement dans les deux positions relatives possibles

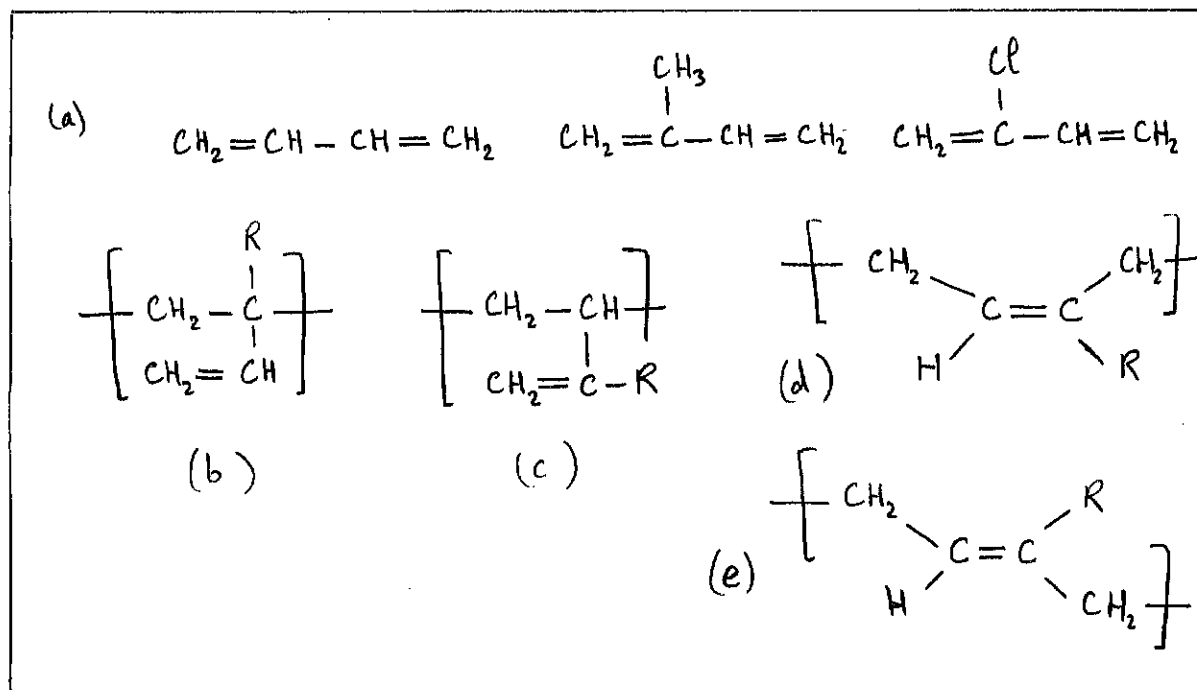


Figure 1.10: Polymérisation des diènes conjugués $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) Monomères: butadiène, isoprène et chloroprène. Unité répétitive résultant: (b) d'une 1,2-addition, (c) d'une 3,4-addition, (d) d'une *cis*-1,4-addition, (e) d'une *trans*-1,4-addition.

Figure 1.10: Polymerization of conjugated dienes $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) Monomers: butadiene, isoprene et chloroprene. Repeat unit resulting from: (b) a 1,2-addition, (c) a 3,4-addition, (d) a *cis*-1,4-addition, (e) a *trans*-1,4-addition.

(polymère syndiotactique) ou de manière aléatoire (polymère atactique).

L'orientation des monomères le long de la chaîne peut également conduire à des polymères différents si deux unités répétitives consécutives ont la possibilité d'être orientées tête-bêche. Par ailleurs, dans le cas des diènes conjugués (figure 1.10a), plusieurs possibilités de réactions se présentent. L'ouverture de l'une ou l'autre double liaison produit une unité répétitive différente (figure 1.10b et c). Dans le cas où la conjugaison entre en jeu, une la double liaison médiane résultante peut être dans la conformation *cis* ou dans la conformation *trans* (figure 1.10d et e).

L'importance de la tacticité et de l'orientation des monomères tient principalement à leur effet sur la cristallinité du polymère considéré. Ainsi, bien souvent, un atactique est amorphe alors que l'isotactique ou le syndiotactique correspondant est semi-cristallin. La tacticité et l'orientation des monomères ont aussi un effet sur la rigidité de la chaîne.

Polydispersité

Le degré de dispersion de la distribution en masse des molécules obtenues s'appelle la *polydispersité*. Dans la plupart des cas, on souhaite obtenir une faible polydispersité. Si m est la masse molaire du monomère, si n désigne le degré de polymérisation d'une chaîne, et si $M = nm$ désigne la masse molaire de cette molécule, les chaînes présentes

dans un échantillon se répartissent en fractions discrètes i constituées de molécules de même masse molaire M_i . Soit \mathcal{N}_i le nombre de molécules de masse M_i dans l'échantillon. La distribution complète des masses est inaccessible en pratique; quelques moments de cette distribution sont cependant parfois accessibles expérimentalement. On définit ainsi la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n , par l'expression:

$$\overline{M}_n \equiv \frac{\sum_i \mathcal{N}_i M_i}{\sum_i \mathcal{N}_i} \quad (1.1)$$

La masse molaire moyennée sur la masse, \overline{M}_w , s'écrit:

$$\overline{M}_w \equiv \frac{\sum_i (\mathcal{N}_i M_i) M_i}{\sum_i (\mathcal{N}_i M_i)} \quad (1.2)$$

Le rapport de ces deux moyennes, qui s'écrit:

$$I \equiv \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{(\sum_i \mathcal{N}_i) (\sum_i \mathcal{N}_i M_i^2)}{(\sum_i \mathcal{N}_i M_i)^2}, \quad (1.3)$$

est un nombre supérieur à l'unité; son écart à la valeur 1 est un indicateur de la polydispersité de l'échantillon, très utilisé en pratique (on l'appelle *indice de polydispersité* de l'échantillon, ou parfois plus simplement *polydispersité*), quoiqu'il contienne évidemment une information très partielle.

Modes de synthèse

Nous abordons maintenant différents modes de synthèse des polymères et précisons l'incidence de chacun sur la tacticité, la polydispersité et le branchement.

1.2.1 Classifications des synthèses

Une classification des synthèses polymériques a longtemps prévalu, celle de Carothers, fondée sur les produits de réaction. A mesure que les polymères nouveaux apparaissaient, il a été nécessaire d'introduire une autre classification, fondée sur le déroulement global de la réaction. Il faudrait mentionner une classification fondée sur le procédé utilisé pour la synthèse, que nous ne faisons qu'évoquer.

Classification de Carothers

Selon Carothers, les deux principaux types de synthèse sont les *polycondensations*, qui s'accompagnent de l'élimination d'une petite molécule pour chaque nouvelle liaison entre deux monomères, et les *polyadditions* qui impliquent l'ouverture d'une liaison multiple ou d'un cycle.

Quelques exemples de polycondensation sont présentés sur la figure 1.11: les polyesters (obtenus par élimination d'une molécule d'eau entre des fonctions alcool et des fonctions acide carboxylique) et le polydiméthylsiloxane (l'une de ses voies de synthèse, présentée ici, est une polycondensation avec élimination d'acide chlorhydrique).

La figure 1.12 présente quelques exemples de polyaddition: le PE, les polyuréthanes et le PDMS.

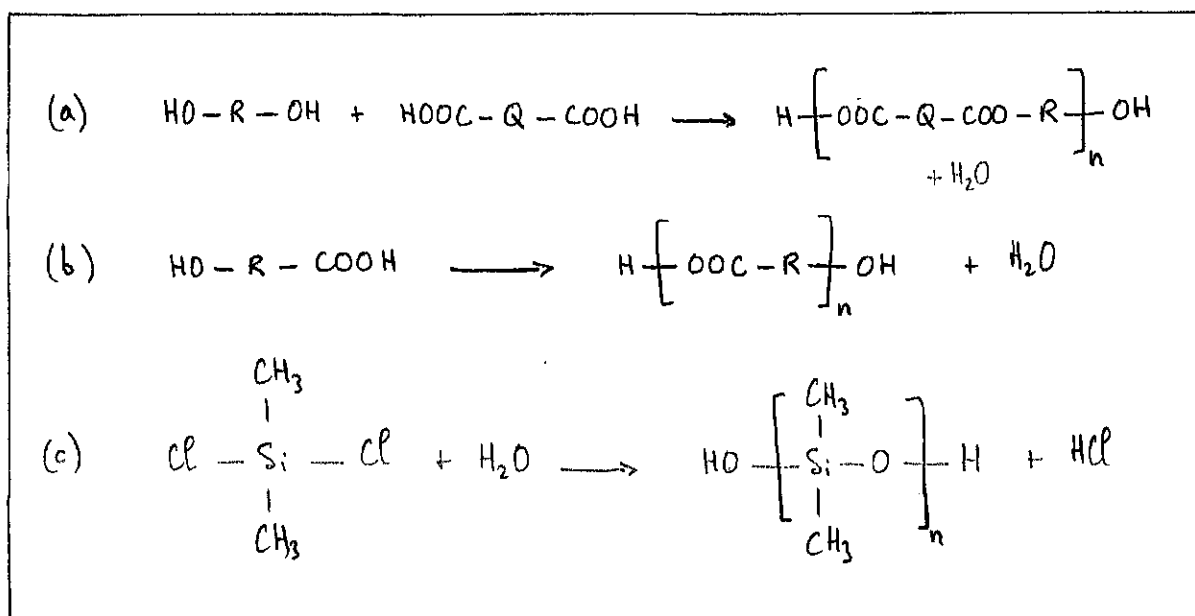


Figure 1.11: Quelques exemples de polycondensation. (a) Polyester formé à partir d'un diol et d'un diacide carboxylique. (b) Polyester formé à partir d'un seul monomère comportant les deux fonctionnalités. (c) PDMS formé par hydrolyse du dichlorodiméthylsilane et élimination d'acide chlorhydrique.

Figure 1.11: A few polycondensation reactions. (a) Polyester formed from a diol and a carboxylic acid. (b) Polyester formed from only one monomer containing both functional groups. (c) PDMS formed through hydrolysis of dichlorodimethylsilane and elimination of hydrochloric acid.

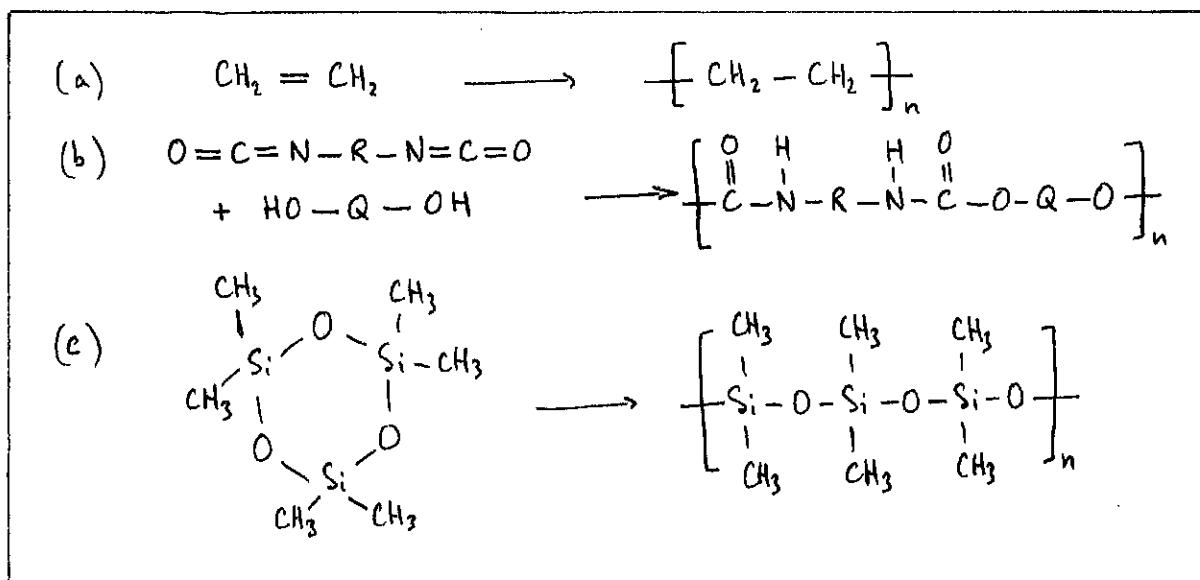


Figure 1.12: Quelques exemples de polyaddition. (a) Polyéthylène. (b) Polyuréthanes. (c) PDMS formé à partir de l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

Figure 1.12: A few addition reactions. (a) Polyethylene. (b) Polyurethanes. (c) PDMS formed from hexamethyltrisiloxane.

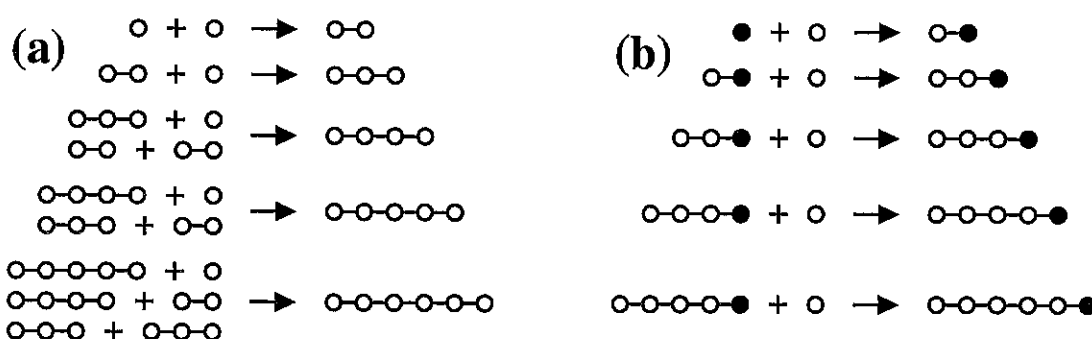


Figure 1.13: (a) Polymérisation par étapes: le taux de réaction entre deux monomères ne dépend pas de leur appartenance éventuelle à une chaîne. (b) Polymérisation en chaîne: une chaîne réagit seulement avec un monomère libre.

Figure 1.13: (a) Step-polymerization: the reaction rate between two monomers does not depend on whether or not they belong to a chain. (a) Chain-polymerization: chains only react with free monomers.

Classification selon le déroulement global de la synthèse

Seuls des monomères sont présents au début de la réaction de polymérisation. À l'issue du processus, des polymères sont présents, ayant une certaine distribution de masses molaires. On distingue deux types de polymérisation, selon les produits intermédiaires de réaction, la *polymérisation par étapes* et la *polymérisation en chaîne*; elles correspondent à une cinétique différente, et les paramètres qui influent *in fine* sur la polydispersité sont différents.

Dans la *polymérisation par étapes* (figure 1.13), la réaction a lieu entre monomères indépendamment de leur appartenance ou non à une chaîne en formation. Ainsi, une réaction entre deux chaînes A_n et A_m déjà formées, qui fournit une chaîne A_{n+m} , se produit avec le même taux (à concentrations égales) que la réaction entre une chaîne A_n et un monomère A , qui fournit une chaîne A_{n+1} .

La *polymérisation en chaîne* (figure 1.13), au contraire, ne donne lieu qu'à des réactions entre chaînes A_n en formation et monomères A n'ayant pas encore réagi. Cette sélectivité est due au fait que l'extrémité de la chaîne est dans un état activé: un monomère peut réagir avec la chaîne, mais pas avec un autre monomère. La polymérisation en chaîne se décompose donc en trois étapes, largement concomitantes dans le temps (figure 1.14): une étape d'*initiation* pendant laquelle des débuts de chaîne activés sont formés, une étape principale de *propagation* pendant laquelle les chaînes activées s'adjoignent de nouveaux monomères, et une étape de *termination* qui élimine les centres actifs (plusieurs voies possibles). Plusieurs types de réaction en chaîne existent, selon le mécanisme réactionnel précis mis en jeu lors de l'initiation et de la propagation: polymérisations *radicalaire*, *anionique*, *cationique*, polymérisation de *Ziegler-Natta* par *coordination*, polymérisation par *ouverture de cycle*.

Classification selon le procédé utilisé

Les différentes étapes de la polymérisation présentent certaines contraintes de mise en œuvre: température requise et évacuation de la chaleur, viscosité et diffusion des espèces,

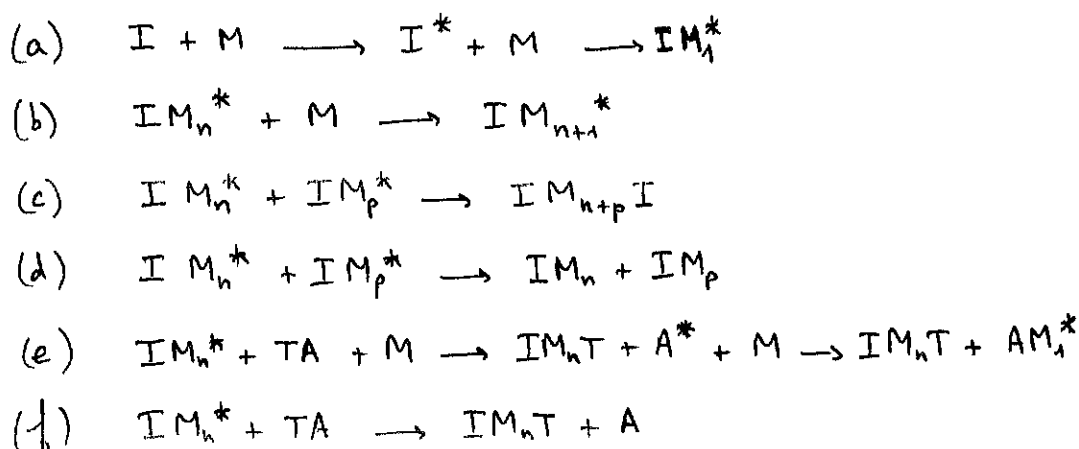


Figure 1.14: Etapes de la polymérisation en chaîne. Les centres actifs sont marqués d'une étoile. (a) Initiation à partir d'un initiateur I. (b) Propagation. (c) Terminaison par combinaison. (d) Terminaison par disproportionnement. (e) Terminaison par transfert. (f) Terminaison par un inhibiteur.

Figure 1.14: Successive stages of chain-polymerization. Active centres are marked in black. (a) Initiation from initiator I. (b) Propagation. (c) Termination through combination. (d) Termination through disproportionnement. (e) Termination through transfer. (f) Termination through an inhibitor.

solubilité ou non du polymère dans ses monomères. Divers procédés sont employés pour remédier aux problèmes qui surgissent et dépendent assez spécifiquement de la synthèse considérée; nous ne les détaillons pas.

1.2.2 Influence de la synthèse sur la tacticité

Seule une étude précise du mécanisme réactionnel permet de décrire l'influence de la synthèse sur la stéréochimie du polymère résultant. Nous présentons ici brièvement l'exemple d'une réaction d'addition entre des monomères du type $\text{CH}_2=\text{CXY}$. Le mécanisme réactionnel fait intervenir des composés intermédiaires qui autorisent une libre rotation de la liaison: la préférence stéréochimique est due à une répulsion stérique ou électronique entre groupements identiques, favorisant légèrement les conformations syndiotactiques. Cette préférence est renforcée à basse température. Il est ainsi possible de synthétiser des polymères hautement syndiotactiques par polymérisation ionique en solvant polaire à basse température. A l'inverse, la température relativement élevée utilisée pour les polymérisations radicalaires réduit cette légère préférence et conduit à la formation de polymères essentiellement atactiques. Notons que par ailleurs, certains types de catalyse permettent de favoriser nettement certaines géométries: c'est par une catalyse que Ziegler et Natta ont obtenu les premières synthèses stéréocontrôlées dans les années cinquante; aujourd'hui, l'innovation vient surtout des métallocènes [14].

1.2.3 Polymérisation par étapes et polydispersité

La réaction de polymérisation démarre avec \mathcal{N}_0 monomères. Soit $\mathcal{N}(t)$ le nombre de molécules présentes au cours de la polymérisation. Leur masse molaire moyenne est donnée par:

$$\overline{M}_n = m \frac{\mathcal{N}_0}{\mathcal{N}} \quad (1.4)$$

L'avancement p d'une réaction, défini comme la probabilité qu'un réactif soit consommé, varie de 0 à 1 au cours de la réaction. Ici, c'est le rapport du nombre de groupes fonctionnels qui ont réagi, et du nombre initial:

$$p = \frac{\mathcal{N}_0 - \mathcal{N}}{\mathcal{N}_0} \quad (1.5)$$

Principe d'égale réactivité des groupes fonctionnels

Chaque réaction entre deux constituants (deux chaînes en formation ou un monomère libre et une chaîne en formation, voir la figure 1.13a) a un taux de réaction qui dépend de la fréquence de collision des réactifs et de la durée de ces collisions. A mesure que se déroule la polymérisation, les réactifs sont de plus en plus gros et diffusent de moins en moins vite. Leur fréquence de collision est donc diminuée; mais la durée des collisions est corrélativement allongée. L'hypothèse d'égale réactivité consiste à dire que ces effets se compensent et que la réactivité de deux groupes fonctionnels, *qu'ils soient ou non à l'extrémité d'une chaîne*, est fixe.

L'évolution de l'avancement de la réaction, calculé avec cette hypothèse, décrit assez bien les mesures correspondantes; cette hypothèse est donc vérifiée *a posteriori*.

Théorie de Carothers

La théorie de Carothers, qui ne prend en compte que des valeurs moyennes, permet de préciser la masse moyenne des molécules en fonction de l'avancement de la réaction (équations 1.4 et 1.5):

$$\overline{M}_n = m \frac{1}{1-p} \quad (1.6)$$

Cette théorie très simple ne donne accès qu'à cette moyenne en nombre (équation 1.1). Elle permet néanmoins, si deux types de monomères sont présents, de prédire l'effet d'un écart de stoechiométrie sur la masse molaire moyenne du polymère obtenu. Soit

$$r = \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}_B} \quad (1.7)$$

le rapport stoechiométrique initial (B étant l'espèce en excès, soit $r \leq 1$). L'équation générale de Carothers, obtenue par un raisonnement analogue, exprime la masse molaire moyenne du polymère en fonction de l'avancement p de la réaction:

$$\overline{M}_n = m \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1.8)$$

Cette équation indique notamment qu'un faible déséquilibre initial (par exemple $r=99\%$) donne lieu à une sérieuse limitation de la masse molaire finale (pour $p=1$): $\overline{M}_n/m \simeq 200$.

Théorie statistique

Une théorie statistique plus élaborée, construite par Flory, fournit la distribution en masse au cours de la polymérisation par étapes. Ainsi, la probabilité $P(x)$ qu'une molécule choisie au hasard ait une masse molaire $M = x m$, et la fraction volumique w_x des molécules de cette masse, sont données par les formules suivantes (distribution de Shultz-Flory):

$$P(x) = (1 - p) p^{x-1} \quad (1.9)$$

$$w_x = x (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (1.10)$$

Cette distribution correspond à une masse molaire moyenne égale à celle de Carothers:

$$\overline{M}_n = \sum_x (x m) P(x) = m \frac{1}{1 - p} \quad (1.11)$$

Mais elle fournit en outre le second moment (équation 1.2)

$$\overline{M}_w = m \frac{1 + p}{1 - p} \quad (1.12)$$

L'indice de polydispersité d'un polymère obtenu par polymérisation par étapes est le rapport de ces deux moyennes (équation 1.3):

$$I = 1 + p \simeq 2 \quad (1.13)$$

La polydispersité est donc assez forte. Nous verrons ci-dessous qu'une polymérisation en chaîne permet parfois d'obtenir une plus faible polydispersité.

1.2.4 Polymérisation en chaîne et polydispersité

Les étapes de la polymérisation en chaîne (figure 1.14) déterminent la cinétique de cette polymérisation et finalement la polydispersité résultante. Considérons un centre actif qui vient d'être créé, soit par une initiation (figure 1.14a), soit par transfert (figure 1.14e). A chacune des réactions auxquelles il va participer par la suite, il peut soit se propager, et allonger ainsi la chaîne dont il constitue l'extrémité, soit disparaître: la chaîne en formation a alors atteint sa taille définitive. Chacun des processus décrits (figure 1.14) est réalisé avec une certaine vitesse de réaction, que nous notons ϕ . A chaque réaction, la probabilité β que le centre actif considéré se propage plutôt que de disparaître, s'écrit:

$$\beta = \frac{V_{\text{propag}}}{V_{\text{propag}} + V_{\text{combi}} + V_{\text{dispro}} + V_{\text{transf}}} \quad (1.14)$$

Une analyse statistique de la longueur des chaînes obtenues est possible. Sous l'hypothèse que les réactions de combinaison constituent une fraction négligeable de toutes les réactions de terminaison, on obtient [13] la probabilité $P(x)$ qu'une chaîne prise au hasard soit de masse molaire $M = x m$:

$$P(x) = (1 - \beta) \beta^{x-1} \quad (1.15)$$

Ici, la puissance de β traduit le fait que $x-1$ réactions du centre actif ont été des réactions de propagation; le facteur $1-\beta$ rend compte de la (seule) réaction de terminaison. On constate que la probabilité β joue ici le même rôle que l'avancement p de la réaction pour la polymérisation par étapes (équation 1.9). La polydispersité résultante (équation 1.13) s'écrit donc, pour de longues chaînes (c'est-à-dire pour $\beta \simeq 1$):

$$I = 1 + \beta \simeq 2 \quad (1.16)$$

Dans ce cas où il n'y a pas de réactions de combinaison, la polydispersité n'est donc pas meilleure que pour la polymérisation par étapes.

A l'inverse, supposons maintenant que les réactions de combinaison sont largement majoritaires dans les processus de terminaison. On obtient alors une polydispersité légèrement plus faible [13]:

$$I = \frac{2+\beta}{2} \simeq 1,5 \quad (1.17)$$

Une telle distribution est encore très largement polydisperse.

Polymères vivants

Cependant, un cas précis de polymérisation permet d'obtenir une distribution étroite. Il s'agit d'une synthèse anionique, dans laquelle il n'y a pas de terminaison; on parle alors de *polymères vivants*: si l'on ajoute du monomère, la réaction de polymérisation reprend. Une étude statistique permet également de prédire la distribution des masses molaires. Soit v le nombre moyen de monomères qui ont réagi avec chaque centre actif, depuis le début de la polymérisation. Le déroulement de la réaction (ou l'ajout de monomères) modifie le nombre \mathcal{N}_x de chaînes comportant x monomères. Pour un avancement infinitésimal dv de la réaction, les chaînes gagnent au plus un monomère. L'évolution des \mathcal{N}_x obéit donc aux équations couplées:

$$\begin{cases} d\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_{x-1} dv - \mathcal{N}_x dv & (x \geq 1) \\ d\mathcal{N}_0 = -\mathcal{N}_0 dv \end{cases} \quad (1.18)$$

Leur résolution mène à une distribution de Poisson des longueurs de chaîne:

$$P(x) = \frac{v^x e^{-v}}{x!} \quad (1.19)$$

$$w_x = \frac{v^{x-1} e^{-v}}{(x-1)!} \quad (1.20)$$

Celle-ci est beaucoup plus étroite que les distributions précédentes (équations 1.9 et 1.15). L'indice de polydispersité est très proche de l'unité:

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{v m}{(v+1) m} = 1 + \frac{1}{v} \quad (1.21)$$

Retenons donc qu'un *fondus monodisperse*, tel que ceux que nous considérerons dans les chapitres suivants, doit être préparé par *polymérisation anionique* (ou bien provenir du *fractionnement* d'un fondus plus polydisperse, voir le paragraphe 1.2.6).

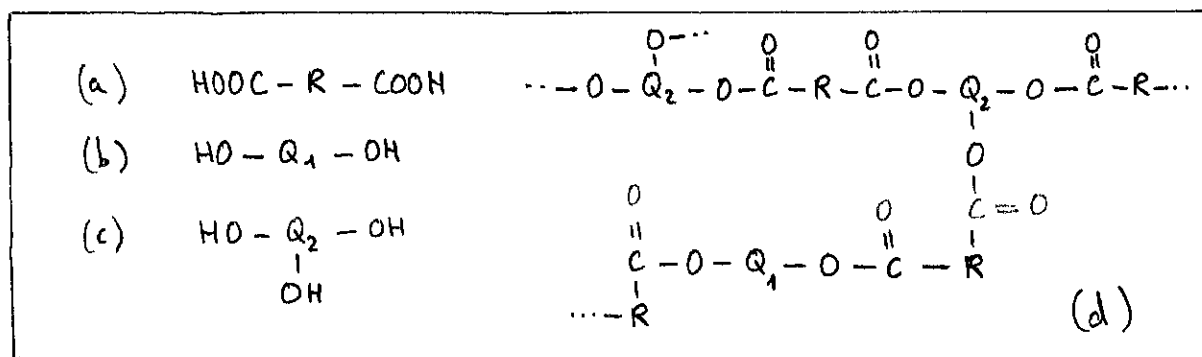


Figure 1.15: Exemple de polymérisation par étapes avec branchements. (a) Acide dicarboxylique. (b) Diol. (c) Triol. (d) Produit de l'estérification.

Figure 1.15: Examples of step-polymerization with branching. (a) Dicarboxylic acid. (b) Diol. (c) Triol. (d) Product of esterification.

1.2.5 Synthèse et branchement

Nous avons défini plus haut un aspect important de l'architecture des macromolécules: le branchement. Un polymère comportant quelques branchements est en fait constitué de molécules linéaires et de quelques molécules ramifiées; si le nombre de branchements est plus important, il existe un réseau continu de molécules liées entre elles traversant tout l'échantillon: il s'agit d'un élastomère. Ces propriétés de structure sont très importantes: viscosité fortement augmentée pour les molécules ramifiées, existence d'un module élastique permanent pour un élastomère. Nous décrivons ici l'origine des branchements dans la synthèse. L'origine des points de branchement dépend du type de polymérisation utilisé.

Branchement et polymérisation par étapes

Dans une polymérisation par étapes, on peut introduire des *unités trifonctionnelles* en plus des unités difonctionnelles habituelles; un exemple est donné sur la figure 1.15. Selon le nombre d'unités trifonctionnelles, on obtient quelques molécules ramifiées ou un véritable réseau. Notons cependant que si la stoechiométrie était parfaitement ajustée et s'il n'y avait pas d'impuretés qui puissent stopper la réaction (par exemple des unités monofonctionnelles), il ne devrait pas être possible d'atteindre la situation intermédiaire des quelques molécules ramifiées au milieu de molécules linéaires. Retenons que la polymérisation par étapes permet de choisir le degré de branchement du polymère produit, par l'introduction des quantités appropriées d'unités trifonctionnelles et d'unités monofonctionnelles dans le milieu réactionnel.

Branchement et polymérisation en chaîne

Dans la plupart des cas, les synthèses classiques par polymérisation en chaîne ne peuvent éviter l'apparition de branchements (figure 1.16). Cependant, les catalyseurs métallocènes, dont on sait élaborer le site actif de manière spécifique au point de maîtriser la stéréochimie de plusieurs polymères [14], permettent aussi d'éviter les réactions de transfert en direction

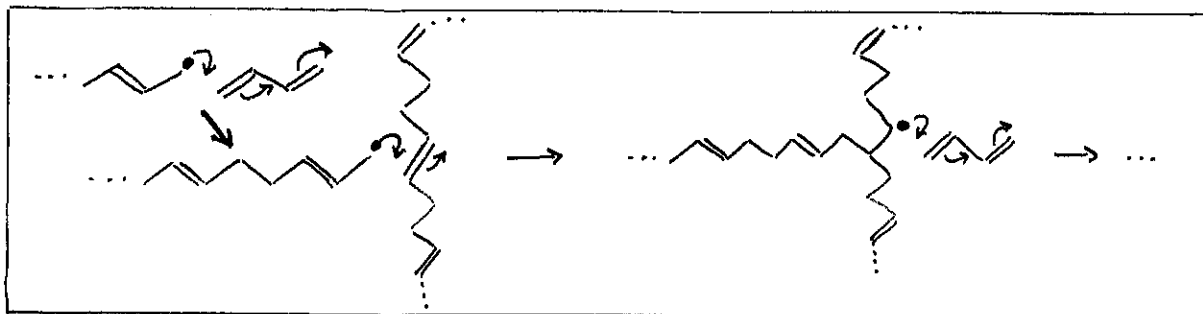


Figure 1.16: Exemple de polymérisation en chaîne avec branchements, dans le cas d'un diène: des réactions de propagation ont lieu entre l'extrémité d'une chaîne et une double liaison présente au milieu d'une autre chaîne.

Figure 1.16: Example of branching in chain-polymerization, in the case of a diene: propagation reactions take place between a chain end and a double bond located within another chain.

d'un monomère quelconque d'une chaîne déjà formée. Outre l'efficacité de leur catalyse, les métallocènes sont donc un outil précieux pour le contrôle du degré de branchement du polymère synthétisé.

1.2.6 Caractérisation et fractionnement

Lorsque la synthèse d'un polymère ne permet pas d'obtenir une polydispersité suffisamment faible, il peut être nécessaire de fractionner le produit de la synthèse de manière à en extraire les chaînes de la masse molaire requise. De manière plus générale, une caractérisation de la composition du produit sera souvent utile. Si des molécules branchées sont présentes, il peut être utile de séparer les molécules en fonction de leur degré de branchement; une possibilité de méthode est décrite au chapitre 6. Pour les molécules linéaires, les méthodes usuelles sont applicables; nous les indiquons maintenant.

Caractérisation

Certaines méthodes d'analyse permettent d'avoir accès à une partie de l'information concernant la distribution en poids moléculaire, mais sont purement observationnelles et ne donnent lieu à aucun fractionnement. Nous les indiquons pour commencer.

Propriétés colligatives. Les propriétés colligatives d'une solution sont celles qui sont liées uniquement (dans la limite des grandes dilutions) au nombre de molécules de soluté, indépendamment de leur nature ou de leur taille. On connaît généralement la masse totale de polymère introduite dans la solution. Les méthodes de mesure de ces propriétés colligatives renseignent donc sur la masse moyenne (en nombre) des molécules de polymère, c'est-à-dire sur \overline{M}_n (équation 1.1) ⁹.

Parmi ces méthodes, l'*osmométrie membranaire* consiste à mesurer la différence de pression lorsque la solution étudiée et le solvant pur sont à l'équilibre de part et d'autre

⁹Ces méthodes renseignent sur le nombre de molécules; elles sont donc applicables aussi bien à des polymères ramifiés.

d'une membrane, perméable au solvant mais qui retient le soluté. Deux principaux types d'osmomètres à membrane sont utilisés. Dans les osmomètres statiques, les deux compartiments sont en contact avec l'air; à l'équilibre (qui s'établit souvent en plusieurs heures), on mesure la différence de niveau pour en déduire la différence de pression. Dans les osmomètres dynamiques, le flux éventuel de solvant à travers la membrane est détecté, et la pression est ajustée de manière à l'annuler (à l'aide d'un élément piezzoélectrique le plus souvent); on mesure la pression supplémentaire d'ajustement.

L'*osmométrie par pression de vapeur* (VPO) ou *tonométrie* a été découverte par Raoult vers 1870. Elle tire parti de l'abaissement de la pression de vapeur saturante du solvant en présence du soluté. L'osmomètre permet de mesurer la différence de température entre une goutte de solution et une goutte de solvant pur en équilibre avec la vapeur.

L'*ébulliométrie* et la *cryoscopie* (dues également à Raoult) consistent à mesurer l'élévation du point d'ébullition ou l'abaissement du point de fusion du solvant, qui sont proportionnels au nombre de molécules de soluté.

Analyse des extrémités de chaîne. L'extrémité des chaînes est souvent de nature légèrement différente des unités répétitives. Leur dosage peut renseigner sur le nombre de chaînes présentes (et donc sur la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n), à plusieurs conditions. Le nombre d'extrémités par molécule doit être connu (ramifications évitées ou connues); la méthode employée doit permettre une mesure quantitative du nombre d'extrémités; les autres groupes fonctionnels présents (unités répétitives, additifs) ne doivent pas interférer avec la mesure; la concentration en extrémités doit être suffisante pour permettre une mesure précise. En pratique, on effectue un titrage chimique des extrémités (lorsque le groupe fonctionnel correspondant s'y prête), ou bien on utilise une méthode spectroscopique. Il n'est guère possible de mesurer avec précision les masses molaires supérieures à 10000 ou 15000 g/mol par cette approche. Notons que le degré de branchement peut parfois être évalué par comparaison des résultats de cette méthode avec ceux de l'une des précédentes.

Diffusion de rayonnement. La diffusion de lumière, la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sont des techniques similaires sur le principe, et les échelles de longueur sondées sont assez complémentaires. Le rayonnement envoyé sur l'échantillon est en partie diffusé; on détecte le rayonnement diffusé à différentes positions angulaires autour du faisceau direct. Nous ne présentons pas le détail des calculs de l'intensité diffusée. Notons simplement que les quantités accessibles sont la masse molaire des molécules, moyennée en poids (\overline{M}_w , équation 1.2) et le second coefficient du viriel, ainsi que le rayon de giration des molécules (en faisant varier la concentration et l'angle)¹⁰. Dans la pratique, selon la quantité recherchée et selon la taille des molécules, l'une ou l'autre technique est préférable.

Viscométrie de solution diluée. La viscosité d'une solution très diluée dépend essentiellement de la taille (rayon hydrodynamique) et de la concentration des molécules de

¹⁰La détermination du rayon de giration est abordée au paragraphe 3.1.6.

soluté. En mesurant la viscosité d'une solution diluée de polymère à différentes concentrations, on est capable de déterminer une moyenne de la masse molaire qui est intermédiaire entre \overline{M}_n (équation 1.1) et \overline{M}_w (équation 1.2):

$$\overline{M}_v \equiv \left(\frac{\sum \mathcal{N}_i M_i^{1+a}}{\sum \mathcal{N}_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1.22)$$

L'exposant a dépend du polymère, du solvant et de la température. Il vaut 0,5 pour des chaînes gaussiennes, et est supérieur à 0,7 pour des chaînes en bon solvant.

Fractionnement

Les méthodes d'analyse précédentes ne permettent pas de séparer les chaînes de masse molaire différente, même si elles donnent accès aux moyennes des masses molaires.

Deux méthodes permettent de fractionner le polymère synthétisé, ce qui donne accès à la distribution en masse, mais permet aussi d'en réduire l'extension en recueillant la gamme de masses désirée: le *fractionnement par précipitation* et la *chromatographie par perméation sur gel* (GPC).

Fractionnement par précipitation. Si l'on abaisse la température d'une solution de polymère ou si l'on y ajoute un mauvais solvant, le polymère finit par précipiter: il n'est plus miscible ¹¹. Les molécules les plus longues sont les premières à subir la ségrégation (équations 3.81 et 3.85 et note 18 page 99). Il est donc possible d'abaisser progressivement la qualité du solvant de la solution et de recueillir le précipité à chaque étape: on dispose ainsi de fractions successives de masse molaire moyenne décroissante. Cette technique est cependant limitée par le temps très long de séparation. De plus, les fractions obtenues sont de distribution encore assez larges.

Chromatographie par perméation sur gel. Cette technique, qui date du milieu des années soixante, permet d'extraire des fractions assez étroites en des temps réduits. Elle consiste à faire passer le polymère en solution à travers une colonne remplie d'un milieu poreux (en pratique des billes de gel). Le temps de transit des molécules dépend de leur taille: les petites molécules explorent les pores de toute taille et progressent donc lentement, alors que les grosses molécules traversent uniquement les pores de grande dimension ou même ne circulent qu'autour des billes de gel, et sont donc plus rapides. On fait circuler le solvant dans la colonne, et on injecte le polymère en amont de la colonne à un instant donné; on détecte le passage du polymère à la sortie, en fonction du temps, afin de déterminer sa distribution en masse. On peut aussi le recueillir par fractions et l'extraire ensuite du solvant.

¹¹Une présentation des qualités de solvant est donnée au paragraphe 3.1.5.

Chapitre 2

Polymères fondus: propriétés et mise en oeuvre

Résumé

Nous présentons les principales définitions de la viscoélasticité linéaire ¹, ainsi que les lois de comportement viscoélastique des polymères fondus constitués de molécules linéaires. Nous présentons également quelques procédés de mise en oeuvre, et précisons certains aspects des instabilités rencontrées lors de l'extrusion d'un thermoplastique.

¹On se reportera par exemple à la référence [15] pour plus de précisions.

Abridged English version

2.1 Rheology: definitions and response behaviours

The aim of rheology is the knowledge of the mechanic behaviour of a material, i.e., the relationship between stress $\tau(t)$ (equation 2.1) and deformation $\gamma(t)$ (equation 2.2).

2.1.1 Linear viscoelasticity

Viscoelastic materials, like molten polymers, are intermediate between purely elastic solids (equation 2.3) and purely viscous fluids (equation 2.4). In the limit of small and slow sollicitations, the response is linear: Boltzmann's superposition principle applies (figure 2.2).

To describe this linear viscoelasticity regime, simple models can be constructed by combination of elastic and viscous components (figure 2.3). A complete description of the material in the framework of linear viscoelasticity, however, involves such concepts as the time-dependent *relaxation modulus* $G(t)$ (equation 2.6) which can be measured in a relaxation experiment (constant deformation, equation 2.5) or, alternatively, the time-dependent *creep compliance* $J(t)$ (equation 2.10) which can be measured in a creep experiment (constant applied stress, equation 2.9). Each of these two functions is sufficient to predict the response of the material to any sollicitation (equations 2.7 and 2.11). They are linked to one another through equation 2.12.

2.1.2 Behaviour of a melt

Molten linear homopolymers all have similar viscoelastic properties, which indicates that their behaviour is strongly related to their common macromolecular structure.

Common measurement apparatus are capillary and cone-plane rheometers.

Melt compliance

A typical compliance curve is depicted on figure 2.5. A certain time scale τ_{relax} defines the limit between an elastic behaviour (for $t \leq \tau_{\text{relax}}$) and a viscous behaviour (for $t \geq \tau_{\text{relax}}$). The *plateau elastic modulus* G^0 (equation 2.13) is easily extracted from such a curve. It gives an indication on the density of entanglements per unit volume but does not depend on the chain molecular weight (equation 2.14). Viscosity (equation 2.15), plateau modulus and terminal time are related through equation 2.16.

Melt viscosity

The dependence of linear viscosity (at small shear rates) on molecular weight is linear for small molecules (equation 2.17) and is much stronger for longer molecules (equation 2.18).

At higher shear rates, the melt viscosity decreases (figure 2.8, equation 2.20). The critical shear rate is roughly the inverse of the terminal time (equation 2.21).

2.2 Transformation processes for molten polymers

2.2.1 Moulding

The liquid thermoplastic polymer is injected into the mould. Possible industrial difficulties are related to the injection step (high viscosity of the polymer, built-in stresses) and to adhesion (demoulding step), especially in composite processing (for instance, if fibres are present in the mould before the polymer is injected).

2.2.2 Extrusion

A molten polymer is forced into a die. Wires, films and profiled objects of virtually all sections can be extruded. Structured objects can be obtained if the die is feeded with several polymers simultaneously; this process is known as *coextrusion*.

2.2.3 Nanostructured materials

Molten copolymers (especially block and branched copolymers) may cause microphase separation. This structure can be retained in the solid state by lowering the temperature or by cross-linking.

2.3 Extrudate instabilities

At high feeding rates, instabilities appear and lower the extrudate properties.

2.3.1 Description of the instabilities

For a given system and apparatus, distortions of the extrudate surface appear above a critical flow rate. They are collectively known as *melt fracture*. The first stage is a roughly periodic distortion called *shark-skin instability* (figure 2.10b). The next stage is an intermittent *stick-slip* instability (figure 2.10c). At still higher shear rates, the extrudate surface becomes highly irregular (*wavy extrudate*, figure 2.10d). These extrudate regimes correspond to stress-flow regimes (figure 2.11).

2.3.2 Possible origins of the instabilities

Several possible origins have been proposed.

The convergent flow at the die entrance may result in *recirculation flows* and possible oscillatory regimes that may have an influence on the extrudate.

The die exit is a region of strong stress variation; this might cause instabilities.

A slip transition may occur at the die wall when the local stress reaches a critical value. Chapter 5 deals with the local description of such a mechanism at the molecular scale.

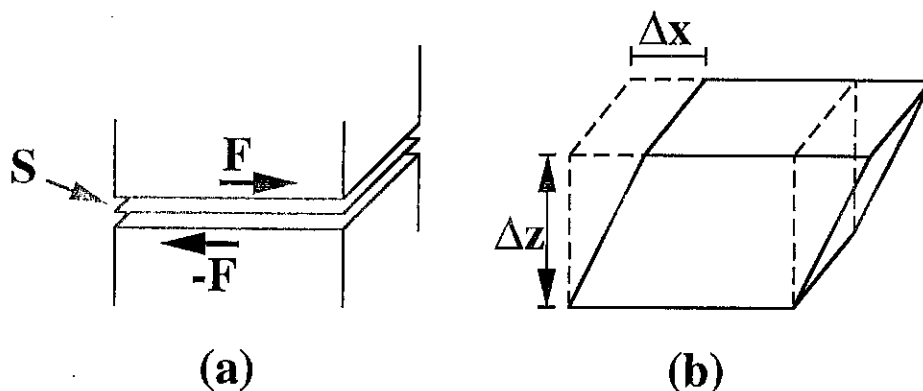


Figure 2.1: Définition de la contrainte et de la déformation. (a) La contrainte (ici tangentielle) est la force F exercée par une partie du matériau sur l'autre, rapportée à l'étendue S de la surface de contact. (b) La déformation (ici de cisaillement) est le rapport du déplacement relatif Δx de deux points et de la distance Δz qui les sépare.

Figure 2.1: Definition of stress and deformation. (a) The stress (here, shear stress) is the force F exerted by one part of the sample on the other, divided by the contact surface area S . (b) The deformation (here, shear deformation) is the ratio between the relative displacement Δx of two points and of the distance Δz between them.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les polymères fondus. Nous nous intéressons d'abord aux principales propriétés rhéologiques des polymères thermoplastiques fondus constitués de molécules linéaires (section 2.1). Nous présentons ensuite très brièvement quelques procédés de mise en oeuvre des polymères fondus (section 2.2). Nous abordons ensuite les instabilités qui apparaissent lors de l'extrusion à haut débit (section 2.3).

2.1 Rhéologie: définitions et lois de comportement

La *rhéologie* est l'étude des lois de comportement mécanique d'un matériau. Son objet est donc le lien entre la contrainte qu'il subit et la déformation qui en résulte.

La *contrainte*, que nous notons

$$\tau(t), \quad (2.1)$$

désigne la force qui s'exerce entre deux parties du matériau, par unité de surface. Ainsi, dans la situation de la figure 2.1a, le matériau est séparé par la pensée en deux parties. La partie supérieure exerce la force F sur la partie inférieure, à travers la surface S ; réciproquement, la partie inférieure exerce sur la partie supérieure la force $-F$. La contrainte s'écrit donc $\tau = F/S$.

Dans la situation présentée ici, la force exercée est dans le plan de la surface: c'est ce qu'on appelle une *contrainte tangentielle*. A l'inverse, on parle de *contrainte normale* lorsque la force exercée est perpendiculaire à la surface.

La présentation ci-dessus est considérablement simplifiée. En effet, la contrainte est tout d'abord une grandeur locale: on considère en réalité des surfaces S d'étendue infinitésimale. De plus, en choisissant pour S les trois orientations principales et en considérant les trois composantes de la force F , on aboutit en fait à une grandeur tensorielle à neuf composantes².

La *déformation* du matériau, que nous notons

$$\gamma(t), \quad (2.2)$$

est également une grandeur tensorielle: chaque composante désigne l'amplitude du déplacement relatif de deux points, rapportée à la distance qui les sépare (toutes ces quantités sont prises infinitésimales). Lorsque le déplacement est perpendiculaire à la ligne joignant les deux points, on parle de *déformation de cisaillement*; lorsqu'il lui est parallèle, on parle de *déformation élongationnelle*. La figure 2.1b représente une déformation de cisaillement; la déformation vaut ici $\gamma = \Delta x / \Delta z$.

Dans ce chapitre, par souci de simplicité et parce qu'une partie des propriétés décrites sera seulement qualitative, nous considérerons une seule composante de la contrainte (contrainte tangentielle) et nous la noterons simplement τ (équation 2.1). De même, nous supposons que les matériaux étudiés sont isotropes (ils n'ont pas de structure ayant une direction privilégiée). Dans ces conditions, leur déformation est également réduite à une seule composante (de cisaillement). Nous notons cette composante simplement γ (équation 2.2), sans indication de directions.

Dans la réalité, sous de fortes sollicitations, un matériau ne se déforme pas toujours de façon homogène: il peut apparaître par exemple des fissures. Dans cette section 2.1, nous n'abordons pas la mécanique de la fracture. Par ailleurs, nous nous restreignons à l'étude des polymères fondus.

2.1.1 Viscoélasticité linéaire

Un matériau parfaitement élastique est caractérisé par la proportionnalité de la déformation qu'il subit et de la contrainte qu'il développe:

$$\tau = G \gamma \quad (2.3)$$

La constante de proportionnalité G est le *module élastique* du matériau.

De même, un fluide parfaitement visqueux ou *newtonien* est caractérisé par le fait que la contrainte de cisaillement est proportionnelle au *taux de déformation* (dérivée temporelle de la déformation):

$$\tau = \eta \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2.4)$$

La constante de proportionnalité η est la *viscosité* du fluide.

Du fait des enchevêtrements entre les molécules³, les polymères fondus allient les propriétés des matériaux élastiques et des fluides visqueux; on dit qu'ils sont *viscoélastiques*. Nous en donnerons une justification intuitive au paragraphe 2.1.2.

²Cette grandeur est dite *tensorielle* parce qu'elle a une existence intrinsèque, indépendante du système de coordonnées utilisé pour la décrire.

³Nous traiterons des enchevêtrements dans les polymères fondus au chapitre 3, section 3.4.

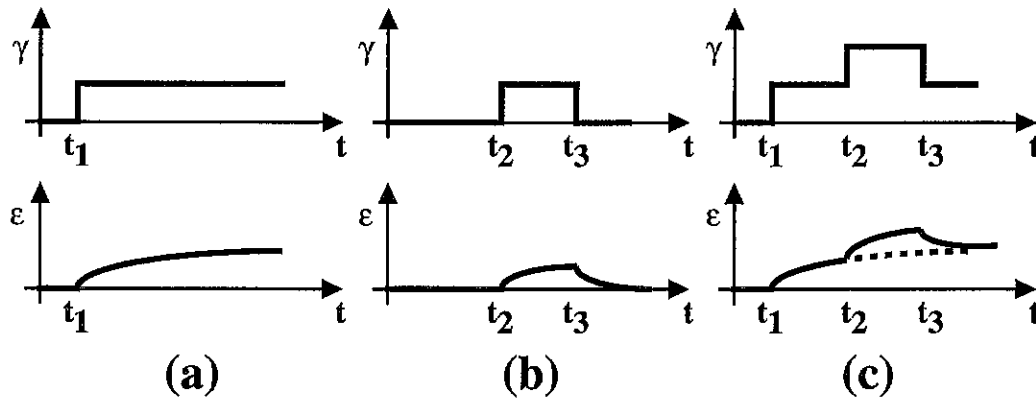


Figure 2.2: Viscoélasticité linéaire: principe de superposition, sollicitations en déformation. (a) Première sollicitation et réponse. (b) Deuxième sollicitation et réponse. (c) La réponse à la sollicitation totale est la somme des réponses précédentes.

Figure 2.2: Linear viscoelasticity: superposition principle, imposed deformation. (a) First solicitation and system response. (b) Second solicitation and response. (c) The response of the system to the overall solicitation is the sum of the previous responses.

Pour un matériau élastique réel soumis à une forte sollicitation, on peut constater un écart par rapport à une proportionnalité stricte entre contrainte et déformation (équation 2.3), écart que l'on peut voir comme une dépendance du module élastique G en fonction de la déformation γ . De même, un fluide visqueux non-newtonien a une viscosité η (équation 2.4) dépendante du taux de cisaillement. Plus généralement, la viscoélasticité d'un matériau réel est rarement linéaire. Dans toute la suite de ce paragraphe 2.1.1, nous nous plaçons dans un régime de faibles sollicitations, dans lequel la viscoélasticité linéaire s'applique. Notamment, le *principe de superposition de Boltzmann* est valable dans ce cadre: si la sollicitation à laquelle est soumis le matériau (déformation ou contrainte par exemple, variant au cours du temps) est décomposée en plusieurs sollicitations, la réponse du matériau à la sollicitation totale (figure 2.2c) est la somme des réponses qu'il présenterait à chacune des sollicitations prise isolément (figure 2.2a et b).

Modèles macroscopiques

Le comportement d'un échantillon élastique (équation 2.3) de taille finie, peut se modéliser par un ressort (figure 2.3a). En effet, la force totale $F = \tau S$ appliquée sur la surface S de l'échantillon est proportionnelle (équation 2.3) au déplacement $\Delta x = \gamma \Delta z$ (figure 2.1) de cette surface.

Similairement, le comportement d'un liquide visqueux (équation 2.4) peut être représenté par un piston (figure 2.3b). Le comportement de ces échantillons sous l'effet d'une contrainte imposée à partir de la date $t = 0$ (fluage), et sous l'effet d'une déformation imposée (relaxation), est présenté sur la figure 2.4a et b.

On peut combiner les objets élémentaires de cette description macroscopique (ressort et piston) pour espérer obtenir un comportement intermédiaire qui soit une bonne description d'un matériau viscoélastique donné. Les modèles les plus simples sont ceux de Maxwell (un

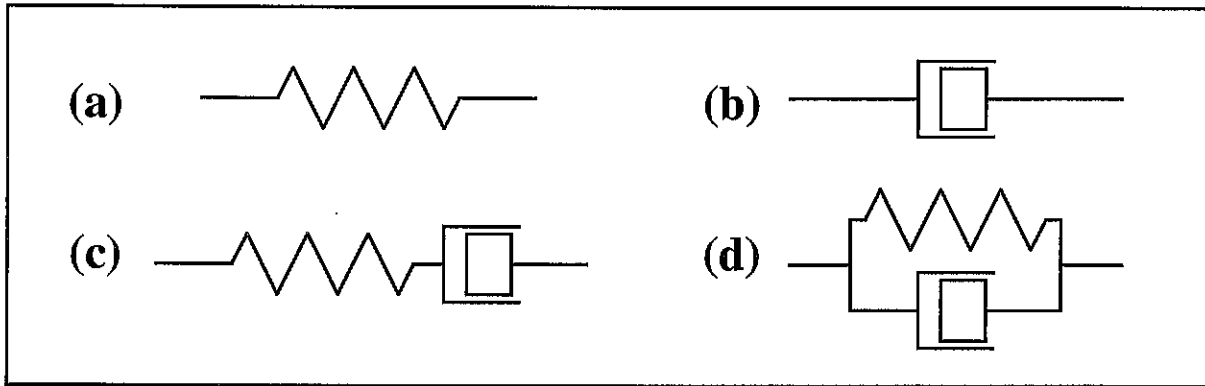


Figure 2.3: Viscoélasticité linéaire, modèles macroscopiques de différents matériaux. (a) Matériau élastique. (b) Liquide visqueux. (c) Matériau viscoélastique: modèle de Maxwell. (d) Matériau viscoélastique: modèle de Voigt.

Figure 2.3: Linear viscoelasticity, macroscopic models for different types of materials. (a) Elastic material. (b) Viscous liquid. (c) Viscoelastic material: Maxwell's model. (d) Viscoelastic material: Voigt's model.

ressort et un piston en série, figure 2.3c) et de Voigt (un ressort et un piston en parallèle, figure 2.3d). Le comportement des matériaux correspondants sous charge constante et sous déformation constante est indiqué sur la figure 2.4c et d.

La réponse de tels matériaux est en fait encore assez éloignée de celle des matériaux viscoélastiques réels (et en particulier de celle des polymères fondus). Bien d'autres modèles ont été construits, associant de multiples façons des ressorts et des pistons, afin d'obtenir des courbes de réponse les plus proches possibles de celles des matériaux réels. Ces modèles sont cependant purement empiriques et ne renseignent pas en soi sur l'origine du comportement viscoélastique des polymères. Ils permettent cependant une appréhension intuitive de ce comportement.

Module et complaisance

Dans le régime des petites sollicitations où le principe de superposition est valable (figure 2.2), la connaissance de la réponse du matériau étudié à une sollicitation unité est suffisante pour prédire sa réponse à toute sollicitation.

Considérons en effet une sollicitation en déformation appliquée à partir du temps $t = 0$:

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ \gamma_0 & (t > 0) \end{cases} \quad (2.5)$$

Soit $\tau(t)$ la contrainte que développe le matériau en réponse à cette sollicitation. On définit le *module de relaxation* $G(t)$ du matériau comme la réponse, rapportée à l'intensité de la sollicitation:

$$G(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (2.6)$$

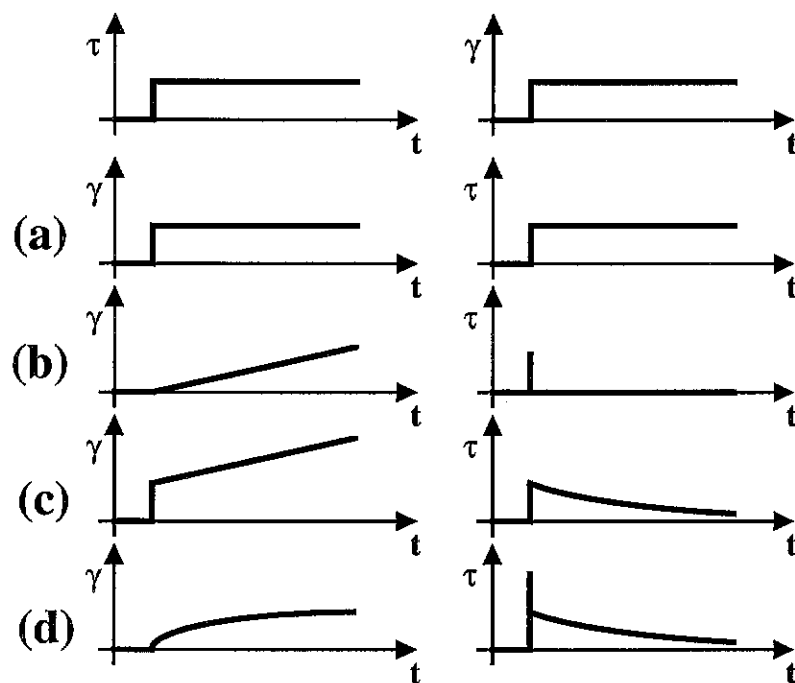


Figure 2.4: Viscoélasticité linéaire, modèles macroscopiques. Comportement sous charge imposée (fluage, à gauche) et à déformation imposée (relaxation, à droite) en fonction du temps. En haut, la sollicitation imposée. (a) Matériau élastique. (b) Liquide visqueux. (c) Matériau viscoélastique: modèle de Maxwell. (d) Matériau viscoélastique: modèle de Voigt.

Figure 2.4: Linear viscoelasticity, macroscopic models. Behaviour under imposed stress. (a) Elastic material. (b) Viscous liquid. (c) Viscoelastic material: Maxwell's model. (d) Viscoelastic material: Voigt's model.

En vertu du principe de superposition, la contrainte développée en réponse à une sollicitation quelconque $\gamma(t)$ en déformation, s'écrit:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (2.7)$$

Notons que l'équation 2.6 est bien un cas particulier de cette dernière relation 2.7, avec pour déformation $\gamma(t)$ la fonction de Heavyside de l'équation 2.5, dont la dérivée est une distribution de Dirac de poids γ_0 :

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \gamma_0 \delta(t) \quad (2.8)$$

La contrainte résultant de toute déformation du matériau au cours du temps est donc calculable à l'aide de la convolution 2.7, une fois connu le module élastique de relaxation $G(t)$ du matériau (équation 2.6).

De façon similaire, considérons une sollicitation du matériau en charge:

$$\tau(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ \tau_0 & (t > 0) \end{cases} \quad (2.9)$$

Soit $\gamma(t)$ la déformation résultant de l'application de cette contrainte; on définit la *complaisance* $J(t)$ du matériau par la relation:

$$J(t) \equiv \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (2.10)$$

De même que précédemment, la déformation résultant de l'application d'une contrainte quelconque $\tau(t)$ s'obtient par convolution avec la complaisance:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\tau(t')}{dt'} dt' \quad (2.11)$$

Les fonctions $G(t)$ et $J(t)$ sont en fait chacune suffisante pour caractériser le comportement du matériau. Elles sont en effet liées par la relation:

$$t = \int_0^t G(t-t') J(t') dt' \quad (2.12)$$

2.1.2 Comportement d'un polymère fondu

Nous avons présenté, au paragraphe 2.1.1, quelques concepts de viscoélasticité linéaire, sans considérer un matériau en particulier. Les polymères fondus enchevêtrés (constitués de molécules suffisamment longues ⁴) ont tous un comportement analogue (ce qui indique incidemment que leurs propriétés sont largement dues aux enchevêtrements). Dans ce paragraphe 2.1.2, nous présentons quelques-unes des caractéristiques du comportement viscoélastique des fondus enchevêtrés. *Nous nous limitons strictement à des fondus de molécules linéaires* (sans points de branchement). Nous indiquons d'abord quels appareillages permettent l'investigation de ces propriétés; nous présentons ensuite les principales lois empiriques concernant la complaisance et la viscosité des fondus.

⁴A propos des enchevêtrements, voir la section 3.4.

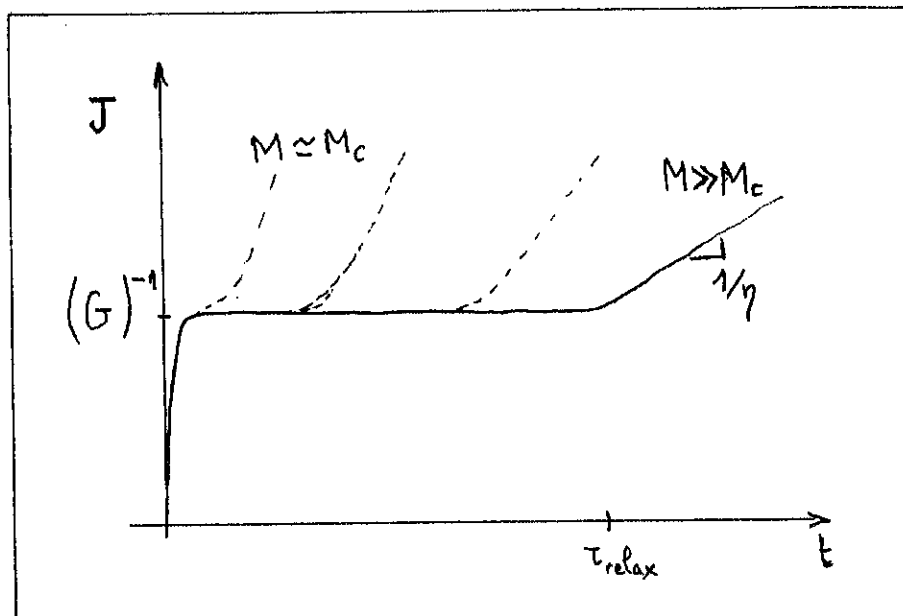


Figure 2.5: Complaisance d'un fondu enchevêtré, en fonction du temps. Le plateau disparaît à mesure que l'on s'approche de la masse d'enchevêtrement.

Figure 2.5: Time-dependent compliance of an entangled melt. The plateau vanishes as the molar mass approaches the entanglement mass.

Méthodes de mesure

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont étudiées à l'aide d'appareils appelés *rhéomètres*. Nous n'entrons pas dans le détail de leur fonctionnement; nous indiquons simplement les différentes géométries existantes.

Dans les rhéomètres *capillaires*, le polymère est poussé à travers un tube et l'on mesure la perte de charge (ou la force exercée sur le conduit) en fonction du débit. La sollicitation subie par le fondu n'est pas homogène dans l'espace (taux de cisaillement plus important au voisinage des parois). L'écoulement est continu (régime permanent).

Dans les rhéomètres *cône-plan*, la géométrie permet d'imposer à l'échantillon un taux de cisaillement homogène. La sollicitation est continue, ou plus souvent sinusoïdale. On mesure la vitesse de rotation et le couple exercé.

Complaisance d'un fondu

La courbe $J(t)$ typique de complaisance d'un fondu est représentée sur la figure 2.5. C'est la déformation résultant de l'application d'une contrainte constante à partir de $t = 0$ (équation 2.9 et 2.10). Ainsi, après une déformation rapide, le fondu se comporte comme un solide élastique (déformation constante). Le module élastique correspondant à cette intervalle de temps s'appelle le *module élastique de plateau* du fondu G^0 :

$$G^0 = [J(t)]^{-1} \quad (t \leq \tau_{\text{relax}}) \quad (2.13)$$

Ce comportement élastique peut se comprendre de manière intuitive: les chaînes du fondu sont enchevêtrées et forment une sorte de réseau (figure 2.6). Une sollicitation

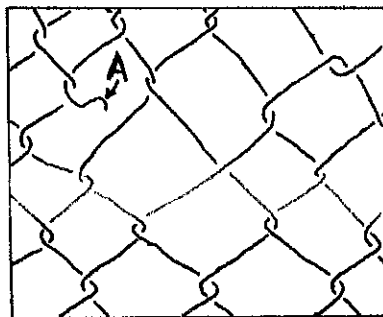


Figure 2.6: Interprétation intuitive du comportement d'un fondu enchevêtré. Les enchevêtrements entre les molécules du fondu constituent une sorte de réseau; les sollicitations aux temps courts $t \leq \tau_{\text{relax}}$ mettent donc en jeu ces enchevêtrements, et le fondu a un comportement élastique. Aux temps longs $t \geq \tau_{\text{relax}}$, les extrémités (telles que A) couissent et défont peu à peu les enchevêtrements qui développaient la contrainte: le fondu commence à fluer, c'est-à-dire à se déformer comme un fluide purement visqueux.

Figure 2.6: Intuitive interpretation of the behaviour of an entangled melt. The entanglements between melt molecules build a sort of network. Short time sollicitations ($t \leq \tau_{\text{relax}}$) involve these entanglements; hence, the melt displays an elastic behaviour. On long time scales ($t \geq \tau_{\text{relax}}$), the chain ends (like A) slide away and progressively undo the entanglements that initially built up the stress: the melt then yields, i.e., to deform like a viscous fluid.

en contrainte met donc en butée ces enchevêtrements et étire les brins intermédiaires, ce qui donne lieu à une réponse élastique. Le module élastique dépend donc du nombre d'enchevêtrements par unité de volume, mais ne dépend pas de la longueur des chaînes, du moins pour des chaînes suffisamment longues:

$$G^0 \propto (M)^\alpha, \quad (2.14)$$

où l'exposant α est nul: $\alpha = 0$.

Le comportement change au bout d'un temps appelé le *temps de relaxation* τ_{relax} du fondu; la déformation croît alors linéairement en fonction du temps comme dans le cas d'un fluide visqueux (équation 2.4): on dit que le fondu *flue*. D'un point de vue microscopique, cela correspond à l'échappement des extrémités de chaînes (figure 2.6), qui défont les enchevêtrements par leur mouvement spontané de diffusion⁵. La pente de la courbe dans cette région fournit la viscosité:

$$\eta = \left[\frac{\partial J(t)}{\partial t} \right]^{-1} \quad (t \geq \tau_{\text{relax}}) \quad (2.15)$$

On constate que pour un fondu enchevêtré, le temps de relaxation, le module de plateau et la viscosité sont liés par la relation:

$$\eta \simeq G^0 \cdot \tau_{\text{relax}} \quad (2.16)$$

Viscosité d'un fondu

La viscosité typique d'un polymère fondu à faible cisaillement (viscoélasticité linéaire) est représentée sur la figure 2.7 en fonction de la masse molaire des molécules. Un changem-

⁵Ces aspects de dynamique des polymères enchevêtrés en fondu seront étudiés en détail à la section 3.4.

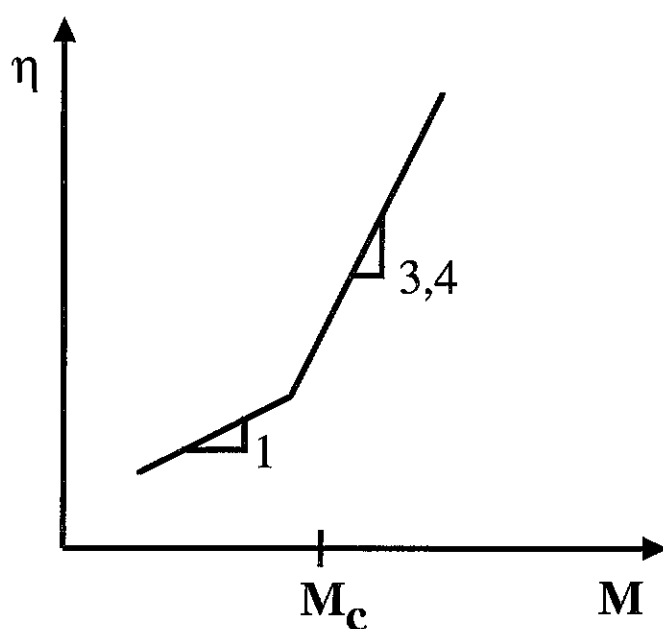


Figure 2.7: Viscosité d'un fondu en fonction de la masse molaire des chaînes. Coordonnées logarithmiques. Les données existantes pour plusieurs polymères fondus vérifient remarquablement les lois de puissance indiquées par les équations 2.17 et 2.18 et schématisées ci-dessus. La transition a lieu pour une masse molaire M_c , tabulée pour les différents polymères.

Figure 2.7: Melt viscosity as a function of the chain molecular weight. Logarithmic scales. Available data concerning several molten polymers fit remarkably well the scaling laws indicated by equations 2.17 et 2.18 and sketched here. The transition occurs for a molar mass M_c which is available for a great number of polymers.

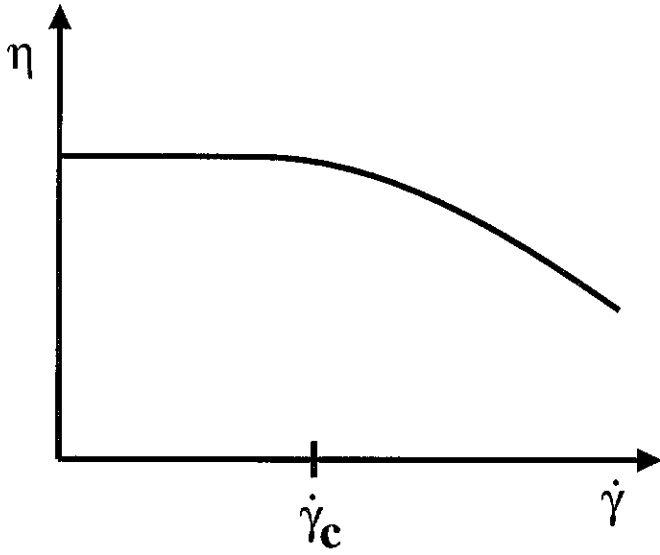


Figure 2.8: Un écart à la viscoélasticité linéaire: la viscosité d'un polymère fondu enchevêtré décroît en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, au-delà d'un taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}_c$. Coordonnées logarithmiques.

Figure 2.8: Departure from linear viscoelasticity: the viscosity of an entangled polymer melt is a decreasing function of shear rate $\dot{\gamma}$ beyond a threshold shear rate $\dot{\gamma}_c$. Scales are logarithmic.

ment de comportement apparaît pour une certaine masse moléculaire M_c , qui est connue pour chaque polymère. Pour les petites molécules, la viscosité est proportionnelle à la masse molaire:

$$\eta \propto M \quad (M < M_c) \quad (2.17)$$

Au-delà de M_c , les molécules sont suffisamment longues pour qu'interviennent des effets d'enchevêtrement (que nous détaillerons à la section 3.4). La viscosité augmente alors beaucoup plus vite en fonction de la masse molaire:

$$\eta \propto M^{3,4} \quad (M > M_c) \quad (2.18)$$

Notons que le temps de relaxation du fondu enchevêtré présente la même variation en fonction de la masse moléculaire (équation 2.14 et 2.16):

$$\tau_{\text{relax}} \propto M^{3,4} \quad (M > M_c) \quad (2.19)$$

Une autre caractéristique des polymères fondus est la rhéofluidité: sous cisaillement fort, leur viscosité diminue. Ce comportement (non-linéaire) est représenté sur la figure 2.8. La décroissance de la viscosité peut être caractérisée par une loi de puissance:

$$\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,83} \quad (\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c) \quad (2.20)$$

La valeur de l'exposant présentée ici est approximative: elle est difficile à déterminer parce que les mesures à fort taux de cisaillement sont délicates et que l'effet de toute polydispersité résiduelle est important.

La valeur du taux de cisaillement critique est de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation:

$$\dot{\gamma}_c \simeq \tau_{\text{relax}}^{-1} \quad (2.21)$$

2.2 Procédés de mise en oeuvre des polymères fondus

L'utilisation de thermoplastiques pour des applications industrielles nécessite de pouvoir mettre en forme ces matériaux. Nous présentons ici très brièvement quelques procédés et certaines des difficultés rencontrées lors de l'élaboration des objets.

2.2.1 Moulage

Le moulage consiste à couler le polymère thermoplastique à l'état liquide (haute température) dans un moule qui reproduit en creux la forme de l'objet final. Après solidification, le retrait du moule laisse apparaître le matériau polymère mis en forme. Ce procédé, très répandu dans d'autres domaines, pose quelques problèmes spécifiques dans le cas des polymères.

Problèmes liés à l'adhésion

Il est crucial, pour un démoulage dans de bonnes conditions et pour une réutilisation du moule, que l'adhésion entre le polymère et le moule soit limitée. Une adaptation de la composition du polymère ou un traitement de la surface intérieure du moule peuvent être nécessaires.

Problèmes liés au remplissage

Les polymères fondus sont parfois très visqueux (paragraphe 2.1.2, équation 2.18), ce qui donne lieu à certaines difficultés de remplissage.

Tout d'abord, la viscosité, et parfois même la réticulation du polymère issu de la synthèse, ralentissent fortement le remplissage, voire l'interdisent. On réalise alors la synthèse *in situ*, quand cela est possible, ou tout au moins on l'achève *in situ*, afin que les produits introduits dans le moule soient moins visqueux. Cette méthode comporte cependant aussi des inconvénients: changement éventuel de volume, nécessité d'évacuer la chaleur de réaction.

Le fondu, puisqu'il est viscoélastique, conserve quelque temps une mémoire des sollicitations dont il a été l'objet (paragraphe 2.1.2, équation 2.19). Lors du remplissage, selon la forme du moule, les écoulements peuvent mettre en jeu des cisaillements importants du polymère. Si la trempe intervient trop tôt, des contraintes résiduelles internes peuvent donc demeurer présentes au sein du matériau, ce qui peut compromettre ses qualités mécaniques. Cette limitation peut influencer sur la cadence d'utilisation du moule.

Elaboration de composites

Pour fabriquer des composites, tirant parti des propriétés de plusieurs matériaux, il arrive qu'avant le remplissage, on ait disposé dans le moule un autre matériau, par exemple des tiges ou des fibres, qui améliorent les propriétés mécaniques de l'objet final, en tenant compte, par exemple, de l'anisotropie éventuelles des sollicitations auxquelles il sera soumis.

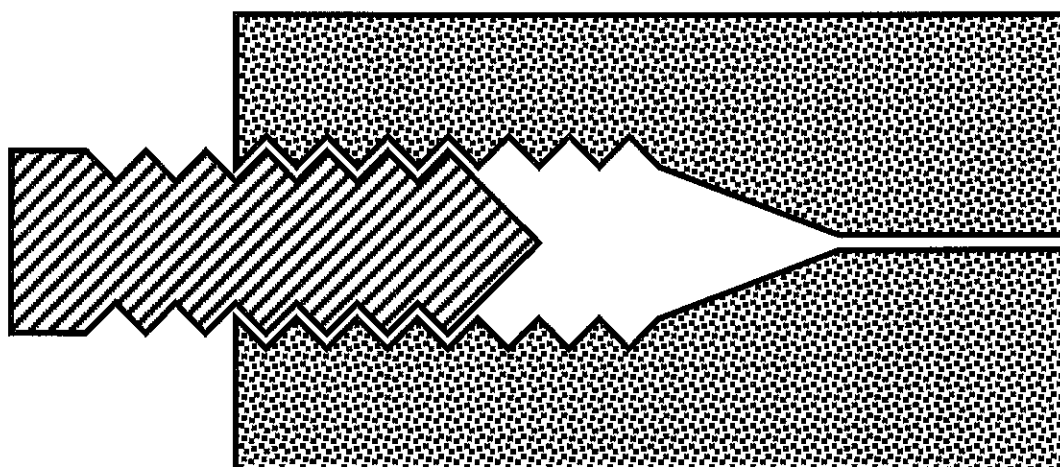


Figure 2.9: Principe de l'extrusion. Un polymère liquide est comprimé à l'aide d'une vis ou d'un piston. On le pousse à travers une filière.

Figure 2.9: Principle of the extrusion process. A liquid polymer is compressed using a screw or a piston. It is then forced into a die.

Le remplissage de l'espace restant par le polymère fondu nécessite alors de prendre en compte plusieurs effets. D'une part, la géométrie particulière du volume à remplir impose une étude précise des écoulements pour assurer un remplissage complet; l'effet des contraintes dues au cisaillement (paragraphe précédent) est amplifié. D'autre part, l'interface entre le polymère et les fibres doit présenter de bonnes propriétés: mouillage (pour assurer un remplissage complet), adhésion après solidification (pour de bonnes propriétés mécaniques). Ces propriétés de mouillage et d'adhésion peuvent être modifiées notamment à l'aide de tensioactifs ou de copolymères.

Cette technique est appelée R.I.M. (*Reaction Injection Moulding*) lorsqu'elle fait intervenir des fibres de verre. La synthèse de la résine, le plus souvent un polyuréthane, s'achève *in situ* [13].

2.2.2 Extrusion

L'*extrusion*, technique de transformation la plus utilisée pour les résines thermoplastiques (plus de 50% du volume traité), consiste à mettre le polymère sous pression à l'aide d'une vis, et à le pousser à travers une filière (figure 2.9). Selon la géométrie de la filière, on peut extruder des fils, des films ou des plaques, des tuyaux, des profilés de toute section.

Pour obtenir des objets structurés (sandwichs de plusieurs polymères), il est possible d'alimenter la filière avec plusieurs extrudeuses contenant des polymères différents. C'est ce qu'on appelle la *coextrusion*. La coextrusion fait intervenir des problèmes spécifiques: instabilités hydrodynamiques à l'interface entre les liquides, du fait du gradient de vitesse ou de la différence de viscosité; réglage de la pression et du débit relatifs; qualité de l'interface entre les polymères (mouillage, interpénétration et couplage mécanique résultant, copolymères).

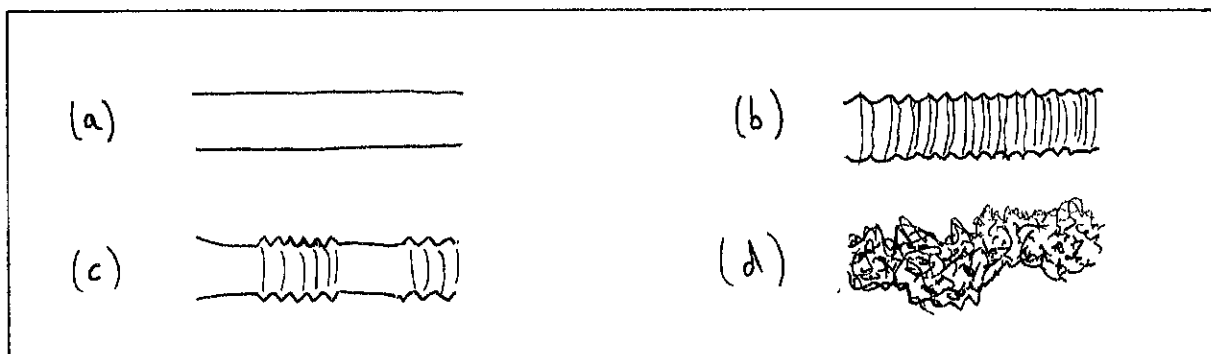


Figure 2.10: Aspect d'un extrudat de polyéthylène (LLDPE) à débit imposé croissant. D'après Denn [16]. (a) Extrudat lisse. (b) Peau de requin. (c) Stick-slip. (d) Régime très irrégulier.

Figure 2.10: Appearance of a polyethylene extrudate (LLDPE) at constant flow rate. From Denn [16]. (a) Smooth extrudate. (b) Shark-skin. (c) Stick-slip. (d) Wavy extrudate regime.

L'extrusion permet des cadences très rapides; le débit est cependant limité par l'apparition d'irrégularités dans l'extrudat, qui seront décrites à la section 2.3.

2.2.3 Matériaux nanostructurés

Les copolymères à l'état fondu (notamment les copolymères blocs et branchés) forment des microphases dans certaines conditions. Cette structure peut parfois être conservée à l'état solide par abaissement de la température (si les polymères considérés sont solides à la température ambiante) ou par réticulation (paragraphe 1.1.3).

La mise en forme de tels matériaux est cependant souvent délicate: il peut par exemple être nécessaire d'orienter les microphases dans l'objet final. Or, cette orientation est le plus souvent modifiée par les sollicitations subies par l'échantillon, lors de l'injection dans le moule ou lors de l'extrusion. Bien souvent, une seule orientation pourra donc être préparée.

2.3 Instabilités de l'extrudat

A fort débit, l'extrusion fait apparaître des instabilités qui diminuent les qualités de l'extrudat. La réduction ou le retardement de ces effets est un domaine actif de recherches, étant donné l'emploi fréquent de ce procédé (paragraphe 2.2.2).

2.3.1 Description des instabilités

Le polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE) est le polymère qui présente la palette la plus large d'instabilités lors de l'extrusion. C'est pourquoi nous présenterons ici une brève description de son comportement en extrusion [16].

A faible débit, l'extrudat est lisse (figure 2.10a). Au-delà d'un débit seuil, la surface de l'extrudat est modifiée; on parle collectivement de *melt fracture*⁶ pour les différents

⁶La dénomination *melt fracture* est historique et correspond à l'une des interprétations qui ont été

régimes à plus haut débit. A partir du débit critique, il apparaît de petites ondulations régulières à la surface de l'extrudat; c'est ce qu'on appelle l'instabilité en *peau de requin* (*sharkskin*) (figure 2.10b). A plus haut débit, on parle d'instabilité de *stick-slip* (arrêt-glissement): l'extrudat présente des segments lisses et des segments en peau de requin, alternativement de manière assez régulière (figure 2.10c). Enfin, à plus haut débit encore, la surface de l'extrudat devient très irrégulière (figure 2.10d). Ces observations de l'aspect de l'extrudat ont pu être corrélées à des changements dans le comportement rhéologique du polymère: les mesures effectuées au cours d'une extrusion portent sur le débit volumique Q et sur la chute de pression Δp entre les deux extrémités du capillaire, ou parfois sur la force totale f subie par le capillaire. L'extrusion dans le capillaire de rayon R est ensuite décrite à l'aide des variables suivantes: contrainte τ_a et taux de cisaillement $\dot{\gamma}_a$ à la paroi. La contrainte est donnée par le rapport de la force totale et de la surface du capillaire:

$$\tau_a = \frac{f}{L 2\pi R} = \frac{\pi R^2 \Delta p}{L 2\pi R} = \frac{R \Delta p}{2L} \quad (2.22)$$

Quant au cisaillement apparent, il est calculé à partir du débit Q en supposant une condition de non-glissement à la paroi:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.23)$$

Sur la figure 2.11, le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ est porté en fonction de la contrainte interfaciale τ_a . Les infléchissements de la courbe correspondent aux changements d'aspect de l'extrudat, qui ont été décrits plus haut (figure 2.10). Ainsi, l'apparition de l'instabilité en peau de requin coïncide avec un changement de dépendance du taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ en fonction de la contrainte τ_a , et le comportement de stick-slip a lieu à contrainte τ_a constante.

2.3.2 Origines possibles des instabilités

Plusieurs hypothèses ont été présentées quant à l'origine des instabilités qui apparaissent au cours de l'extrusion. Nous les indiquons brièvement.

Recirculation en amont

En amont du capillaire, l'écoulement est convergent et le fondu subit des sollicitations complexes, principalement un cisaillement longitudinal. Des mouvements de recirculation ont parfois été observés. Le fondu a des temps de relaxation longs, d'autant plus que la masse molaire est élevée (équation 2.19). Certains auteurs ont donc suggéré qu'une partie des contraintes subies en amont pouvait demeurer présente au sein du polymère et donner lieu aux oscillations observées en sortie de filière.

données de ces instabilités: une fracture cohésive (en volume) du matériau polymère. La discussion de cet argument dépasserait le cadre de ce travail.

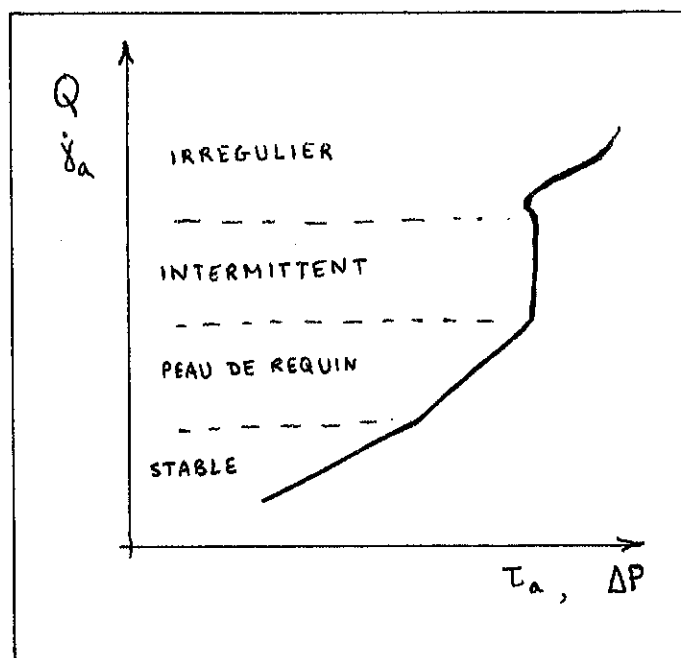


Figure 2.11: Extrusion du PE. Le taux de cisaillement apparent, proportionnel au débit, est représenté en fonction de la contrainte à la paroi, proportionnelle à la chute de pression dans le capillaire. Coordonnées logarithmiques. Les différentes gammes de débit correspondent aux régimes d'instabilité de l'extrudat (figure 2.10). D'après Denn [16].

Figure 2.11: PE extrusion. The apparent shear rate, proportional to flow, is pictured as a function of shear stress at the wall, which is proportional to the pressure loss along the capillary. Scales are logarithmic. The various flow ranges correspond to different extrudate instabilities (figure 2.10). Taken from Denn [16].

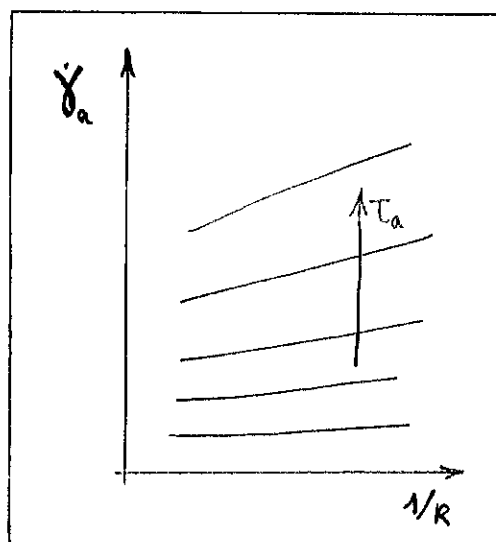


Figure 2.12: Extrusion du PE dans des capillaires de rayon R varié. Le fait que le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) dépende du rayon du capillaire, à contrainte τ_a fixée, démontre la réalité du glissement à la paroi. D'après Ramamurthy [17].

Figure 2.12: Extrusion of PE in capillaries of different radii R . The apparent shear rate $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) depends on the capillary radius at fixed stress τ_a . This dependence demonstrates the reality of wall slip. Taken from Ramamurthy [17].

Effet de coin

La sortie du capillaire constitue une discontinuité de la contrainte subie par le polymère, puisque la contrainte normale (pression) et la contrainte tangentielle (friction) s'annulent brusquement. L'effet de cette discontinuité est encore mal compris: d'une part, les équations constitutives du fondu elles-mêmes sont encore mal établies; d'autre part, les méthodes de calcul numérique ne parviennent pas à traiter correctement ces équations au voisinage de la singularité.

Glissement à la paroi

Une troisième hypothèse est que les instabilités de l'extrudat proviendraient d'une transition de glissement à la paroi lorsque la contrainte dépasse un certain seuil. Le lien entre ces deux phénomènes n'est pas établi de manière indiscutable (des simulations sont là aussi nécessaires), même si la réalité du glissement et de la transition a été clairement démontrée. Le glissement a notamment été démontré par Ramamurthy [17]; l'essentiel en est présenté sur la figure 2.12: pour une contrainte à la paroi τ_a fixée, le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) est porté en fonction de l'inverse du rayon de différents capillaires utilisés. S'il n'y avait pas de glissement, la quantité $\dot{\gamma}_a$ serait effectivement le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ subi par le fondu au voisinage de la paroi. La contrainte τ_a , liée au véritable taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation 2.4, ne dépendrait pas de la dimension du capillaire.

Nous présentons au chapitre 5 un historique succinct du concept de glissement d'un polymère fondu sur une surface solide et une discussion détaillée de ce phénomène.

Chapitre 3

Polymères fondus: éléments de théorie

Résumé

Nous exposons les principaux éléments de la théorie classique des polymères fondus: modélisation d'une chaîne polymère, effets de volume exclu en solvant, absence de volume exclu en fondu, rayon de giration d'une chaîne de longueur différente en fondu.

Nous abordons également quelques effets de l'incompatibilité chimique: profil de l'interface entre deux fondus, conformation d'une chaîne plongée dans un fondu chimiquement différent.

Nous présentons quelques aspects de la dynamique des chaînes en fondu non-enchevêtré. Nous abordons enfin les effets d'enchevêtrement: présentation des modèles de reptation, lois de variation de la masse d'enchevêtrement, prédictions des modèles de reptation (viscosité, temps de relaxation), effets de mémoire, reptation des polymères branchés.

Abridged English version

3.1 Modelizing a polymer chain

In this section, the basic tools for the description of polymer chains are introduced.

3.1.1 Choice of an elementary segment

A macromolecule is modelized as a chain whose elementary segments can be chosen as the chemical monomer, as the repeat unit or as the minimal segment (figure 3.1).

3.1.2 *Ab initio* models of a polymer chain

Following the presentation by Flory, the chain is locally described as a series of segments (equation 3.2). On large length scales, The chain resembles an ideal random walk (figure 3.4), whose properties are well-known (equations 3.3 to 3.10). A polymer chain obeys the random walk equations up to a constant factor C_∞ known as the *characteristic ratio* (equations 3.11 to 3.13).

Local models

In order to determine the value of the characteristic ratio C_∞ for a given polymer, the segment properties have to be taken into account. Thus, different models have been explored to modelize the local structure of the chain: Gaussian model (equations 3.14 and 3.15), freely jointed chain model (equation 3.16 and figure 3.4a), freely rotating model (equations 3.17 to 3.19 and figure 3.4b), model with preferential angles (equation 3.20 and figure 3.5).

Gaussian statistics and persistence length

All results above can be mapped onto the ideal random walk formula (equations 3.21 and 3.22) by a proper scaling of segment size and number (equations 3.23 and 3.24).

In the remainder of the present work, we most often omit the characteristic ratio C_∞ and we further omit the factor 6 between the averaged end-to-end vector (equation 3.26) and the radius of gyration (equation 3.27): we take a as the "monomer" size and only retain the Gaussian dependence of the radius of gyration on the molecular weight (equation 3.28).

3.1.3 Stretching, confinement, blobs and scaling laws

A polymer chain can be decomposed into subchains; the global conformation is then similar to a random walk of blobs: each blob corresponds to one of the subchains (figure 3.7 and equation 3.31).

The choice of the blob size is purely conventional in this case. But in some situations, detailed below, the blob size corresponds to a change in the chain configuration statistics.

Stretched chain

A stretched chain has the configuration of a string of blobs (figure 3.8). The blob size is related to the applied force through the Pincus formula (equation 3.32). The chain free energy is of order " kT per blob" (equations 3.38 and 3.42). This corresponds to the loss of configurational entropy which is of order kT per blob (figure 3.10).

If the applied force is lower than some value f_0 (equation 3.37), the chain end-to-end vector is smaller than the radius of gyration and the chain contains only one blob (figure 3.9).

Confined chain

In various confinement situations (figures 3.11, 3.12 and 3.13), the free energy of the chain is also given by the " kT per blob" rule (equations 3.43 to 3.47).

Chain at an interface

A chain located near an interface is subjected to a similar loss of entropy (figure 3.14). This can be evaluated both for a sharp and for a smooth interface (equations 3.48 and 3.52). The corresponding interfacial free energy of a melt is given by equation 3.55, where λ is the interface width.

3.1.4 Mean field and self-consistent field

Mean field is defined as a particular case of the self-consistent field method.

3.1.5 Excluded volume and solvent quality

Distant portions of the chain interact when they happen to be spatially close to one another. The first interaction between them is *excluded volume*: the volume occupied by one monomer is excluded for all other monomers (figure 3.15). This excluded volume interaction can also be viewed as an effect of the solvent molecule entropy. The main other interaction has an enthalpic origin: contact between the solvent molecules and the monomers is more or less favoured, depending on their respective chemical natures.

Self-avoiding walks

Taking into account the sole excluded volume effect leads to the concept of *self-avoiding random walk*. On a lattice (coordination z), the number of random walks that never visit twice the same site (equation 3.57) is much reduced as compared to the number of unrestricted random walks (equation 3.56). The eliminated random walks are proportionally spatially less extended (since the chances of having two monomers on the same site are then greater); as a result, the average radius of gyration of a self-avoiding random walk (equations 3.60 to 3.62) is greater than its ideal counterpart (equation 3.59).

Flory approach

The orientation choice of a monomer is restricted when it is in contact with another monomer (figure 3.15). This accounts for an entropic cost of order kT per binary contact.

The total Flory free energy of the polymer chain takes into account both this excluded volume term and an elastic term that describes the penalty for stretching the chain beyond its ideal dimensions (equation 3.64). This leads to the Flory exponent $\nu = 3/5$ for the chain radius of gyration (equation 3.65).

Solvent entropy

The solvent molecules are small: their translational entropy is important. It has an effect on the chain average conformation. This effect was derived by Flory and Huggins (equation 3.69); at small polymer chain concentrations, the first term of this expression (equation 3.70) is the same as the Flory excluded volume term (equation 3.64).

The Flory argument and the Flory-Huggins approach are thus two complementary treatments of the excluded volume effect.

Enthalpic effects and Flory interaction parameter

The enthalpic interaction parameters between monomers and solvent molecules can all be condensed into one parameter, known as the *Flory interaction parameter* (equation 3.72). The corresponding Flory-Huggins free energy (equation 3.73) now has a renormalized excluded volume term (equations 3.74 and 3.75).

Excluded volume parameter and solvent quality

Depending on the enthalpic interactions (parameter χ), the *excluded volume parameter* v (equation 3.75) can decrease, and it can even become negative. The third order term from the Flory-Huggins free energy (equation 3.70) then has to be taken into account (equation 3.80).

Solvent *qualities* are used to describe the resulting complete set of regimes:

- *good solvent* for swollen chains (positive excluded volume parameter, equation 3.78), with the *athermal solvent* limit when no enthalpic term is present (equation 3.77);
- *θ solvent* for intermediate enthalpic effects: the three-body interaction term dominates over the two-body term, and the radius of gyration is ideal (equation 3.79);
- *bad solvents* result in collapsed chains (equation 3.88), as a balance between two-body and three-body terms.

A chain in good solvent has the structure of a self-avoiding walk of Gaussian blobs (equations 3.83 and 3.84, figure 3.16).

Similarly, a chain in a bad solvent is a closely-packed set of blobs (equations 3.87 and 3.88, figure 3.17).

Figure 3.18) summarizes the variations of the gyration radius as a function of the Flory interaction parameter χ .

3.1.6 Experimental determination of the gyration radius

Diffusion techniques (mentioned in paragraph 1.2.6) can be used: light scattering, small angle X-ray scattering and small angle neutron scattering.

The quantity $P(\theta)$ which is extracted from the data (equation 3.92) is sensitive to the statistical structure of the diffusive objects: for a Gaussian chain, it has the form of the Debye function (equation 3.92); In the small angle limit, the gyration radius can be extracted (Guinier regime, equation 3.94). In practice, a molar mass average is obtained (equation 3.95).

3.2 Chains in a melt

3.2.1 Ideal chains in a melt

Chains are ideal when in a melt (equation 3.96).

Flory first mentioned this fact. He argued that the orientation choice of a given monomer is reduced by neighbouring monomers (figure 3.19), but that this effect does not depend on whether they belong to the same chain or not. Hence, no self-avoiding bias is introduced and the chain is ideal.

Another way of obtaining this result is to consider the self-consistent fields generated by the chain under consideration and by the other chains. Their respective variations compensate (figure 3.20) and the chain is globally subjected to a flat potential: it is ideal.

Edwards led rigorous calculations including fluctuations (treated in the Gaussian approximation). His result (equation 3.100) shows that the monomer size is rescaled, but that the chain is still Gaussian.

3.2.2 One chain having a different length

One short chain N in a melt of longer chains P is also Gaussian: the effective Edwards potential $u(r)$ also leads to Gaussian statistics.

If the N chain is longer, however, one has to consider a modified Flory-Huggins free energy (equation 3.102). The resulting gyration radius is that of a swollen chain, except that excluded volume interactions are somewhat screened out by the melt (equation 3.103). As in the case of a chain in good solvent, the long chain N here has the conformation of a self-avoiding walk of Gaussian blobs (equation 3.109). This effect takes place only when the chain is very long ($N \geq P^2$). The variations of its gyration radius over the whole range of chain lengths is depicted on figure 3.21.

3.2.3 Persistence length

The rescaling factor of the monomer size which emerges from Edwards' calculations contributes to the persistence length of a given polymer in its own melt, in addition to internal factors (bond lengths, valence angles).

3.2.4 Interface between two incompatible melts

The chemical difference between two melts N and P brought together favours segregation (enthalpic effect). On the opposite, the translational entropy of the molecules tends to

discourage segregation.

In a Flory-Huggins approach (equation 3.110), implicit formula for the coexistence and spinodal lines can be obtained. Very roughly, the critical interaction parameter χ_c is given by equation 3.116.

When segregation does occur, the interface between both melts is not sharp: its width arises as a balance between the conformational entropy of the molecules which tends to broaden it (figure 3.22) and the enthalpic effect which tends to make it thinner. Two simple approaches are presented for the determination of the interface width $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$. A more thorough approach yields the concentration profile (equation 3.137).

3.2.5 One chain in a chemically different melt

We consider one N chain immersed in a melt of P chains. The Flory interaction parameter is χ . If melt chains are short (equation 3.140), translational entropy is dominant and no enthalpic effect appears. In the opposite case of long melt chains (equation 3.141), the conformation of the N chain does not depend on P .

If the N chain is short enough (equation 3.142), it is Gaussian (equation 3.143). At the miscibility limit, the radius of gyration is For a very long N chain (equation 3.147), the enthalpic cost (equation 3.145) is greater than the confinement cost (equation 3.146) and the N chain is a collapsed globule (equation 3.148, figure 3.27c). The interface between the globule and the melt has the same width as a melt-melt interface (equation 3.149). As N approaches $N_+(\chi)$ from above, the interface pervades the whole globule and the radius of gyration is of order $R \simeq a\chi^{-1/2}$ (equation 3.152).

Comparison of equations 3.149 and 3.152 leads to the regime of marginal incompatibility (equation 3.153). This regime cannot be obtained from a Flory free energy (equation 3.154).

An experimental test of the marginal incompatibility regime should be possible using standard techniques to measure the chain radius of gyration. However, very small interaction parameter values are needed and deuterated samples might be necessary.

3.3 Dynamics of non-entangled chains

We present classical results concerning the diffusion of chains in unentangled situations.

3.3.1 Dynamics of a chain in a solvent

The diffusion of a chain is the slowest Zimm mode. It resembles the diffusion of a hard sphere (Stokes friction). We call it the Stokes regime.

3.3.2 Dynamics of a chain in a non-entangled melt

The friction of a polymer chain in a non-entangled melt is proportional to the number of monomers (Rouse friction, equations 3.160 to 3.163).

3.3.3 Viscosity of a non-entangled melt

When the melt is being sheared, each molecule is subjected to the friction of other molecules (figure 3.29). The resulting dissipation per chain (equation 3.166) corresponds to a dissipation that is proportional to the molecular weight of the molecules (equation 3.169).

3.4 Entanglement effects

Polymer molecules are very long. Hence, they display entanglement properties, just like macroscopic, thread-like objects. But macromolecules are small enough for Brownian motion to play a role. As a result, their entanglement properties are richer than those of their macroscopic counterparts.

3.4.1 Two types of entanglements

Entanglements effects arise from the fact that chain strands cannot cross (figure 3.30).

Distant entanglements are permanent topological interactions which are encountered in gels and with ring polymers (figures 3.31 and 3.32). We call them *distant* because the presence of other chain strands does not affect such entanglements (figure 3.34). The theory of knots and Edwards' winding number deal with such distant entanglements.

Local entanglements reflect the topological interactions of each chain with the surrounding strands that are in close contact with it (figure 3.41). Due to these local entanglements, each chain is confined in a tube (a concept due to Edwards) during short time scaled movements.

3.4.2 Tube and reptation

Another presentation of Edwards' tube is the concept of primitive path (figure 3.45). De Gennes showed that the chain confinement in a tube (of diameter $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$, equation 3.175) has a very important effect on its dynamics: only snake-like, *reptation* movements are possible (figure 3.47).

The chain diffuses along the whole length of its original tube during one *reptation time* (equation 3.186). The corresponding diffusion constant of the chain is given by equation 3.179. Note that the movement of each chain end at short times is under-diffusive (equation 3.181).

The configuration space of a melt (in which each point represents one, definite, possible configuration of the melt, including the positions of all monomers) has a special local structure which is due to reptation (figure 3.50). From one, given configuration (A), all chains reptate in their respective tubes (figure 3.51). At times t intermediate between $T_{\text{Rouse}}(N_e)$ and $T_{\text{rep}}(N)$ (region 2), melt configurations from different possible evolutions (B_1, B_2) are most usually very distant from one another: it would be necessary to go through region 1 again (close to point A) to go from B_1 to B_2 . In other words, region 2 can be represented as a set of corridors going from region 1 to region 3 (figure 3.50). The configuration space of the melt has such a structure in the vicinity of all its points.

3.4.3 Entanglement mass predictions

The entanglement mass is defined as the molar mass corresponding to a chain strand whose radius of gyration is equal to the tube diameter. The prediction of the entanglement mass of a given polymer from its local chemical architecture is an active field of research.

Graessley and Edwards used dimensional analysis to show that if topological interactions between chains are considered to be the only origin of viscoelastic properties, then a general expression for the elastic modulus is given by equation 3.200, in which g is some universal function to be determined experimentally.

Supposing that g is a power law yields expression 3.201, where the exponent α is to be determined. Specific models for entanglements lead to different predictions for the exponent α . Scaling theories do not provide any clear answer because two length scales are present in the problem: the Kuhn length b and the average distance $(cl)^{-1/2}$ between chain strands.

3.4.4 Predictions of reptation models

The initial reptation model and later versions yield predictions on the relaxation time and the viscosity of a melt, once the entanglement mass is known. Here, we only address the dependence of these quantities on the molecular weight of the melt chains.

The predicted melt relaxation time is the reptation time (equation 3.208) and is proportional to the cube of the molecular weight, N^3 . A recent derivation of the viscosity, due to de Gennes, is presented (equations 3.212 to 3.218). The predicted viscosity (equation 3.219) is also proportional to N^3 . These predictions differ slightly from measured dependences (experimental exponent values are close to 3.4).

The main current interpretation of these discrepancies is that tube length fluctuations must be taken into account. Incorporating them leads to correct exponents for the reptation time (equation 3.221). But the predicted diffusion constant of the chains (equation 3.222) is too strongly dependent on the molecular weight: the experimental exponent is -2 (equation 3.224) and is correctly predicted in the original models (without tube length fluctuations).

This led Rubinstein and Obukhov to introduce the concept of memory effects in the melt. We present their approach and show that as such, it only applies to chains of very high, in practice unreachable molecular weights. We also make other remarks.

3.4.5 Reptation of branched polymers

Due to drastic entropy costs, reptation of branched polymers (strictly speaking) is impossible, as was shown by de Gennes in 1975. What is known as reptation of branched polymers is a very slow process involving arm rearrangements. We qualitatively present a few results on these subjects.

Introduction

Nous avons abordé, au chapitre 2, quelques aspects concrets des polymères fondus. Dans ce chapitre, nous présentons la modélisation de certaines de leurs propriétés. Il ne s'agira en général que de molécules linéaires ¹.

Nous étudions d'abord les propriétés d'une macromolécule unique (section 3.1). Nous nous intéressons ensuite aux chaînes dans un fondu (section 3.2). Nous abordons enfin la dynamique des chaînes: d'une part dans des situations sans enchevêtrements (section 3.3) et d'autre part pour des cas où les effets d'enchevêtrement sont essentiels (section 3.4).

3.1 Modélisation d'une chaîne polymère

Dans cette section, nous présentons la modélisation d'une chaîne polymère unique. La conformation d'une chaîne dépend de sa structure chimique locale: nous voyons tout d'abord comment il est possible de représenter cette structure, ses régularités et ses irrégularités (paragraphe 3.1.1). Nous indiquons ensuite (paragraphe 3.1.2) comment modéliser la conformation d'une chaîne si l'on ne tient compte que de cette structure locale, indépendamment de l'environnement de la molécule (solvant, autres molécules). Nous abordons ensuite (paragraphe 3.1.3) la conformation d'une chaîne soumise à diverses contraintes (étirement, confinement, interface). Après une présentation de deux méthodes de calcul usuelles, celle du champ auto-cohérent et celle du champ moyen (paragraphe 3.1.4), nous traitons de la conformation d'une chaîne dans des conditions réelles de solvant (paragraphe 3.1.5).

3.1.1 Choix du segment élémentaire

Nous avons vu, au paragraphe 1.1.2, la structure chimique de quelques polymères. Pour une modélisation simple de leur comportement physique, avant d'étudier leur conformation dans l'espace ², nous simplifions sensiblement leur description locale. Ainsi, nous assimilons la macromolécule, avec sa chaîne principale et ses atomes ou groupes latéraux, à un simple enchaînement de segments. De nombreux choix sont possibles quant à ces segments élémentaires. Prenons l'exemple du PDMS. Il est synthétisé à partir de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (figure 3.1a). Dans la macromolécule résultante, ce monomère constitue un enchaînement de six atomes sur la chaîne principale (trois de silicium et trois d'oxygène), et des groupes latéraux (figure 3.1b). L'ensemble de cette portion de chaîne, de formule $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ et de masse molaire $m = 222\text{g/mol}$, souvent appelée *monomère*, est constituée de la répétition d'un motif plus petit, comportant seulement un silicium et un oxygène (figure 3.1c); ce motif, de masse molaire $m = 74\text{g/mol}$, est souvent appelé *unité répétitive*. Dans le cas du PDMS, l'unité répétitive peut être choisie symétrique, avec par exemple pour centre un atome de silicium, lié à deux groupements méthyle et à deux demi-atomes d'oxygène (figure 3.1d, accolade supérieure). Il est donc

¹Voir cependant le paragraphe 3.4.5.

²La conformation des chaînes fait l'objet du paragraphe 3.1.2 (chaînes fantômes) et du paragraphe 3.1.5 (effets de volume exclu).

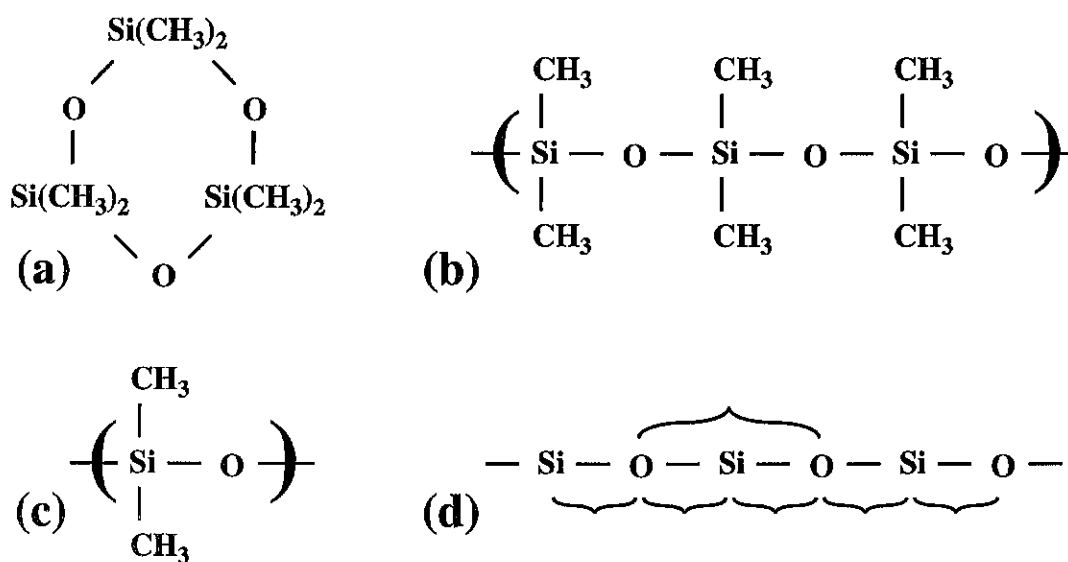


Figure 3.1: Différents choix possibles du segment élémentaire pour décrire la molécule de PDMS. (a) Hexaméthylcyclotrisiloxane, à partir duquel est synthétisée la molécule. (b) Monomère au sein de la molécule finale. (c) Unité répétitive. (d) Motif minimal. D'autres choix que (b, c, d) ci-dessus sont possibles.

Figure 3.1: Different possible choices for the elementary segment of the PDMS molecule. (a) Hexamethylcyclotrisiloxane, from which the macromolecule is synthesized. (b) Monomer in the final molecule. (c) Repeat unit. (d) Minimal pattern. Choices different from (b, c, d) above are also possible.

en fait possible de choisir un motif plus petit encore que l'unité répétitive, tout au moins si l'on fait abstraction des groupements latéraux: ce motif minimal, de masse molaire $m = 37g/mol$, comporte une seule liaison Si-O, et est orienté alternativement dans les deux sens le long de la chaîne (figure 3.1d).

Pour décrire la conformation de la chaîne de PDMS dans l'espace, il est donc possible de choisir comme segment élémentaire l'un quelconque de ces motifs: monomère (figure 3.1b), unité répétitive (figure 3.1c), motif minimal (figure 3.1d) ou tout autre multiple du motif minimal.

Selon le polymère considéré, un certain nombre de possibilités s'offrent pour le choix du segment élémentaire qui sera utilisé; ce choix est à vocation purement descriptive et n'a bien sûr aucune conséquence physique. Les possibilités dépendent notamment du nombre de liaisons distinctes (en tenant compte des différences éventuelles entre groupes latéraux) présentes sur la chaîne principale, de la tacticité (régularité d'orientation des monomères dans la chaîne principale)³. Pour un polymère donné, il est généralement suffisant d'indiquer la masse molaire du segment pour préciser son choix. Sa longueur (qui est parfois une moyenne sur plusieurs types de liaison, lorsque le segment choisi est plus petit que le motif minimal), constitue également une indication suffisante. Dans les tables de propriétés des polymères, on prêterait donc tout particulièrement attention à ces indications, notamment pour certaines quantités relatives à la flexibilité de la chaîne.

3.1.2 Modèles *ab initio* de la chaîne polymère

La conformation de la chaîne (c'est-à-dire sa structure dans l'espace ambiant) dépend bien sûr de sa structure chimique propre, mais aussi des interactions avec son environnement (solvant, autres chaînes) et avec elle-même (en particulier, deux portions de la chaîne ne peuvent occuper le même espace).

Dans ce paragraphe, nous modélisons la chaîne *ab initio*, c'est-à-dire en fonction de sa seule structure chimique précisée ci-dessus au paragraphe 3.1.1.⁴

À petite échelle, la structure de la chaîne polymère est plus ou moins simple et plus ou moins régulière (tacticité). Il reste que les segments élémentaires successifs de la chaîne⁵ ont une certaine liberté d'orientation relative. Cette liberté d'orientation dépend très spécifiquement de la nature chimique de la chaîne. Mais son effet à grande échelle est générique: la chaîne, dans son ensemble, est une molécule flexible qui ressemble à une pelote aléatoire (figure 3.2). Cette conformation à grande échelle est l'effet statistique, dû au grand nombre de monomères, de la liberté d'orientation à l'échelle locale. Même si la structure locale diffère d'un polymère à l'autre, même si l'orientation est plus ou moins libre, cet effet statistique à grande échelle est partout le même, comme l'a montré Flory [18]. C'est cette statistique commune aux différents polymères et le lien formel de la physique des polymères liquides avec les phénomènes critiques⁶ qui fondent l'approche dite *en lois d'échelle*, due essentiellement à de Gennes [11].

³La tacticité est définie au paragraphe 1.2.1.

⁴L'effet du volume exclu et du solvant sera analysé au paragraphe 3.1.5. Le cas du fondu (chaînes polymères sans solvant) fera l'objet de la section 3.2.

⁵au sens du paragraphe 3.1.1 ci-dessus.

⁶L'analogie avec les phénomènes critiques est due à de Gennes (théorème " $n = 0$ ", voir par exemple le chapitre X de la référence [11]).

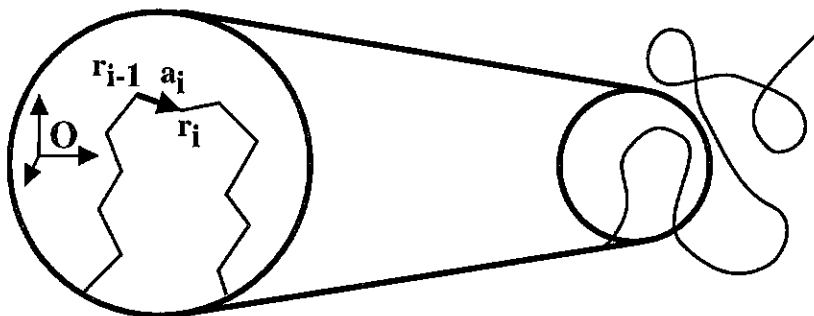


Figure 3.2: Chaîne polymère. La diversité de choix dans la conformation locale (à gauche) se traduit par une grande flexibilité de la chaîne; à grande échelle, celle-ci ressemble donc à une pelote aléatoire (à droite).

Figure 3.2: Polymer chain. As a result of the local conformation choice (on the left), the chain has a high large scale flexibility (on the right) and looks like a random coil.

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux éléments de ce traitement statistique.

Conformation locale et conformation globale

La conformation de la chaîne peut être précisée à l'aide du vecteur position de chacun de ses maillons (segments élémentaires au sens du paragraphe 3.1.1), repéré par rapport à une origine O :

$$\{\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n\} \quad (3.1)$$

ou de manière équivalente par les vecteurs $\vec{a}_i \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$ correspondant à chacun des maillons (figure 3.2):

$$\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \dots, \vec{a}_n\} \quad (3.2)$$

L'architecture locale de la molécule impose des restrictions aux positions relatives possibles des maillons: longueur des liaisons, angles de valence, encombrement stérique des groupes latéraux. Ces caractéristiques peuvent être prises en compte de manière plus ou moins exhaustive pour prévoir la conformation globale de la chaîne; c'est ce qui donne lieu aux différents modèles locaux que nous présentons plus bas. Mais à grande échelle, la conformation de la chaîne est toujours de type gaussien, dans cette première approche *ab initio* tout au moins: il s'agit d'une marche aléatoire idéale.

Marche aléatoire idéale

Considérons un réseau tridimensionnel de maille l , cubique pour simplifier (figure 3.3a). Une marche aléatoire part de l'origine O ; chacun des pas b_j de la marche aléatoire a pour longueur la maille l du réseau et prend l'une de ses directions principales. Les vecteurs b_j sont donc choisis parmi $\vec{B}_1, \vec{B}_2, \dots, \vec{B}_z$ (figure 3.3b). A chaque pas, les vecteurs possibles sont donc au nombre de z , coordinance du réseau, qui est le nombre de voisins

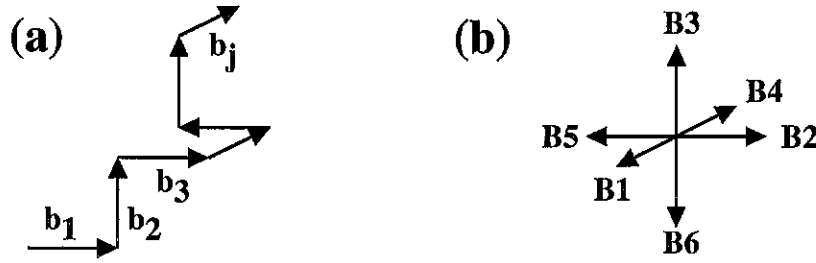


Figure 3.3: Une marche aléatoire sur réseau (a) est constituée d'une succession de vecteurs choisis aléatoirement parmi les vecteurs de base du réseau et leurs opposés (b).

Figure 3.3: A lattice random walk (a) is made of a series of vectors, randomly chosen among the base vectors of the lattice and the opposite vectors (b).

de chaque site du réseau. La coordinance est $z = 6$ dans le cas présent du réseau cubique tridimensionnel.

Une marche de n pas est spécifiée de manière unique par la suite de ses vecteurs \vec{b}_j choisis parmi les z vecteurs principaux. On permet toutes les orientations à chaque pas (c'est la définition d'une marche aléatoire *idéale*). Il existe donc

$$\mathcal{N} = z^n \quad (3.3)$$

marches différentes, de n pas à partir de l'origine. Les marches qui aboutissent au point

$$\vec{r} \equiv r_1 \vec{B}_1 + r_2 \vec{B}_2 + r_3 \vec{B}_3 \quad (3.4)$$

sont celles qui vérifient:

$$\begin{aligned} n_1 - n_4 &= r_1 \\ n_2 - n_5 &= r_2 \\ n_3 - n_6 &= r_3 \end{aligned} \quad (3.5)$$

où n_j désigne le nombre de pas qui sont choisis selon le vecteur \vec{B}_j . Le nombre total de pas est également fixé:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \quad (3.6)$$

Avec ces conditions, le nombre total de marches qui aboutissent au point \vec{r} (équation 3.4) sont au nombre de:

$$\mathcal{N}(\vec{r}) = \sum_{n_1, \dots, n_6 \text{ eqs } 3.5, 3.6} \frac{n!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot n_4! \cdot n_5! \cdot n_6!} \quad (3.7)$$

En effectuant des développements de Stirling, on obtient:

$$\mathcal{N}(\vec{r}) \simeq z^n \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{\vec{r}^2}{n l^2} \right\} \quad (|\vec{r}| \ll n l) \quad (3.8)$$

Remarquons que cette distribution gaussienne est manifestement inexacte pour les très grandes elongations \vec{r} . En effet, le nombre $\mathcal{N}(\vec{r})$ de marches qui atteignent le point \vec{r}

est nul si l'extension \vec{r} est trop grande ($|\vec{r}| \gg nl$), alors que l'expression 3.8 ci-dessus ne s'annule jamais. Cependant, elle constitue une excellente approximation tant que $|\vec{r}| \ll nl$.

La valeur quadratique moyenne du vecteur bout-à-bout \vec{r} est donnée par:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \frac{\int d^3\vec{r} \cdot \vec{r}^2 \cdot \mathcal{N}(\vec{r})}{\mathcal{N}} \simeq nl^2 \quad (3.9)$$

où $\mathcal{N}(\vec{r})$ est donné par l'équation 3.8, et \mathcal{N} par l'équation 3.3. Cette quantité s'obtient aussi, de façon exacte, par un calcul direct (similaire à celui de l'équation 3.16):

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}^2 \rangle &= \langle (\sum b_j)^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum (b_j^2) + 2 \sum_{j < k} (b_j \cdot b_k) \right\rangle \\ &= \sum \langle b_j^2 \rangle + 0 \\ &= n \cdot l^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Chaîne polymère

La distribution de probabilité du vecteur bout-à-bout d'une chaîne polymère est similaire à celle d'une marche aléatoire idéale (équation 3.7):

$$p_K(\vec{r}_n - \vec{r}_0 = \vec{r}) \propto \exp \left\{ -K \frac{3}{2} \frac{\vec{r}^2}{nl^2} \right\}, \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.11)$$

où l désigne la longueur du maillon, n le nombre de maillons et K une constante qui traduit la plus ou moins grande flexibilité de la chaîne. Nous indiquons plus bas l'expression de cette constante dans les différents modèles.

Rappelons qu'une probabilité gaussienne telle que $p_K(\vec{r})$ ci-dessus a pour second moment:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \frac{\int \vec{r}^2 p_K(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int p_K(\vec{r}) d^3\vec{r}} = \frac{nl^2}{K}, \quad (3.12)$$

à comparer avec l'expression 3.9. Classiquement, on note C_∞ le rapport caractéristique:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2}, \quad (3.13)$$

Il vaut $1/K$ dans le cas présent.

Différents modèles locaux

La structure locale de la chaîne a été évoquée plus haut (paragraphe 3.1.1). Les liaisons de la chaîne principale ont une longueur fixée; les angles qu'elles font sont eux aussi assujettis à certaines restrictions. Les modèles que nous présentons ici simplifient plus ou moins ces données. En particulier, dans la plupart des cas, tous les maillons sont considérés comme identiques, alors que dans la réalité, les liaisons covalentes de la chaîne principale ne sont pas forcément équivalentes entre elles.

Modèle gaussien. Tout d'abord, dans le *modèle gaussien*, la longueur des maillons n'est pas fixée, quoique leur valeur moyenne le soit; la distribution de probabilité des vecteurs \vec{a}_i est choisie gaussienne:

$$p_{\text{gauss}}(\vec{a}_i) \propto \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{\vec{a}_i^2}{l^2} \right\} \quad (3.14)$$

La distribution du vecteur bout-à-bout de la chaîne est alors donnée par la convolution multiple de la probabilité ci-dessus; la convoluée de deux gaussiennes, ou de plusieurs, est une gaussienne:

$$\begin{aligned} & p_{\text{gauss}}(\vec{r}_n - \vec{r}_0 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \dots + \vec{a}_n) \\ &= p_{\text{gauss}}(\vec{a}_1) * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_2) * \dots * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_i) * \dots * p_{\text{gauss}}(\vec{a}_n) \\ &\propto \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{(\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2}{nl^2} \right\} = p_{K=1}(\vec{r}_n - \vec{r}_0) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dans ce cas du modèle gaussien, on retrouve donc le résultat annoncé (distribution gaussienne $p_K(\vec{r}_n - \vec{r}_0)$, équation 3.11), qui est même valable ici pour toute longueur n de la chaîne (et non pas seulement dans la limite $n \rightarrow \infty$).

Chaîne librement articulée. De façon un peu plus réaliste, le *modèle de la chaîne librement articulée* (*freely jointed model*) fixe la longueur l des maillons, mais n'impose aucune restriction sur leur orientation (figure 3.4a). Nous n'entrons pas dans le détail du calcul des distributions de probabilité dans ce cas ⁷. Retenons simplement que la distribution $p_{\text{fj}}(\vec{r}_n - \vec{r}_0)$ n'est gaussienne que dans la limite des grands poids moléculaires ($n \rightarrow \infty$). Pour autant, le second moment est toujours celui que l'on attendrait d'une distribution gaussienne:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fj}} &= \langle (\sum \vec{a}_i)^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum (\vec{a}_i^2) + 2 \sum_{i < j} (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \right\rangle \\ &= \sum \langle \vec{a}_i^2 \rangle + 0 \\ &= n \cdot l^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Rotation à angle fixe. Le modèle de la chaîne librement articulée, particulièrement simple, est cependant assez irréaliste en ce qui concerne l'orientation relative des maillons successifs. Dans la pratique en effet, les angles de valence sont à peu près fixés. En tout cas, pour des raisons évidentes d'encombrement stérique, deux maillons successifs \vec{a}_i et \vec{a}_j ne peuvent faire un angle voisin de π (repliement parfait). Le *modèle de libre rotation* (*freely rotating model*) assigne une valeur fixe θ à l'angle entre deux maillons successifs. Sur la surface du cône ainsi défini (figure 3.4b), la rotation est libre. Par ailleurs, comme dans le modèle précédent, la longueur l des maillons est fixée. La projection moyenne d'un maillon sur l'axe du précédent vaut $\langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_{i+1} \rangle = l \alpha$, où α désigne la quantité $\cos \theta$.

⁷On se référera à l'ouvrage de Flory [18].

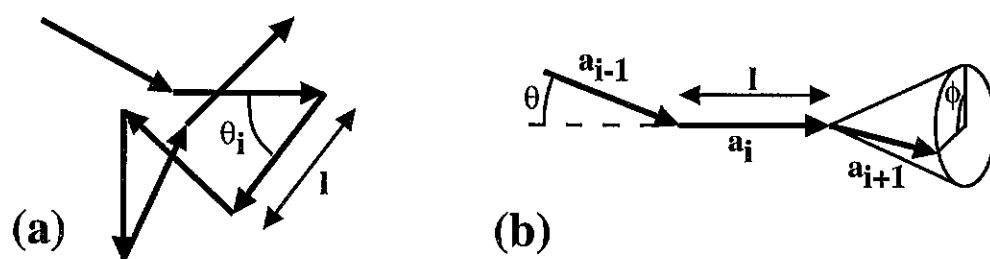


Figure 3.4: (a) Modèle de la chaîne librement articulée: la longueur l des maillons est fixée; il n'y a en revanche aucune restriction sur l'angle θ_i entre deux maillons successifs. (b) Modèle de la libre rotation: la longueur l des maillons est fixée, ainsi que l'angle θ entre deux maillons successifs; dans le cône défini par cet angle θ , la rotation est libre (angle ϕ quelconque).

Figure 3.4: (a) Model of the freely jointed chain: the bond length l is fixed, but there is no restriction as for the angle θ_i between successive links. (b) Freely rotating model: the bond length l and the angle θ between successive links are fixed. On the cone defined by θ , rotation is free (there is no restriction on ϕ).

De manière plus générale, la valeur moyenne du produit scalaire de deux maillons s'écrit $\langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_{i+k} \rangle = l^2 \alpha^k$. Le rayon quadratique moyen s'écrit donc:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fr}} &= \left\langle \sum (\vec{a}_i^2) + 2 \sum_{i < j} (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \right\rangle \\ &= nl^2 + 2l^2 \sum_{i < j} \alpha^{j-i} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Après quelques calculs [18], on obtient:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_0)^2 \rangle_{\text{fr}} &= nl^2 \cdot \left[\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha}{n} \frac{1 - \alpha^n}{(1 - \alpha)^2} \right] \\ &\simeq nl^2 \cdot \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (n \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (3.18)$$

On obtient ainsi la valeur du rapport caractéristique pour ce modèle de libre rotation:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (3.19)$$

Positions préférentielles. La spécification des angles de valence est bien souvent insuffisante pour rendre compte de la configuration de la molécule: les groupes latéraux de la chaîne principale ont pour effet de rendre plus probables que d'autres certaines configurations des liaisons successives. Par exemple, dans le cas d'atomes tétravalents, une configuration décalée est en général plus probable qu'une configuration éclipsée (figure 3.5a); de même, si les groupes latéraux sont différents, certaines des configurations décalées seront plus fréquentes. De façon plus générale, on peut tracer une énergie (figure 3.5b) des diverses configurations, en fonction d'un angle ϕ_i qui caractérise l'orientation d'une liaison par rapport aux deux précédentes: cet angle est par exemple défini comme

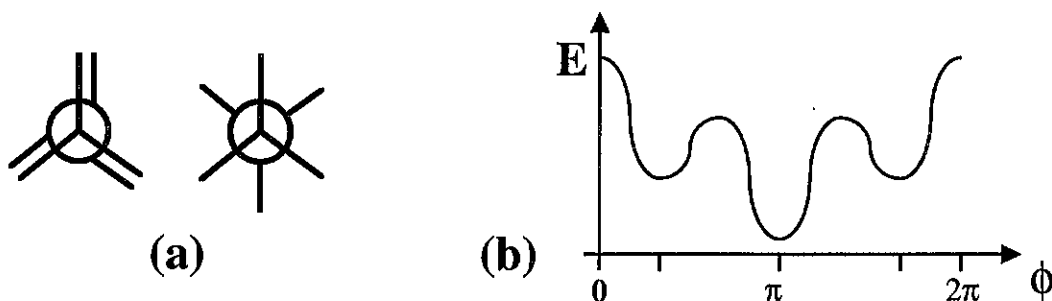


Figure 3.5: (a) Deux atomes tétravalents successifs le long de la chaîne principale: du fait de la gêne stérique entre les différents atomes ou groupes d'atomes, une configuration éclipsée (à gauche) est moins favorable qu'une conformation décalée (à droite). (b) Plus généralement, en fonction d'un angle φ décrivant la rotation autour de la liaison considérée, on peut introduire un potentiel qui traduit la plus ou moins grande probabilité des différentes positions.

Figure 3.5: (a) Two successive atoms of valence four along the main chain: due to steric hindrances between atoms or groups of atoms, an eclipsed conformation (on the left) is less likely than a staggered conformation (on the right). (b) A more general description involves a potential depending on an angle φ that describes the rotation about the bond under consideration. Different positions thus have various probabilities.

celui entre les plans $(\vec{a}_{i-1}, \vec{a}_i)$ et $(\vec{a}_i, \vec{a}_{i+1})$ (figure 3.4b). Ceci revient à tenir compte de l'influence des seconds voisins sur la chaîne principale. Si l'on suppose que leur seule influence se fait sentir, on peut évaluer la moyenne $\eta \equiv \langle \cos \phi \rangle$ à partir du potentiel de la figure 3.5b. Le rapport caractéristique s'écrit alors:

$$C_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2 \rangle}{nl^2} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (3.20)$$

De manière plus générale, on pourrait tenir compte de l'influence d'atomes plus lointains sur la chaîne principale. De même, toutes les liaisons de la chaîne principale sont considérées comme ayant les mêmes propriétés dans les modèles ci-dessus; il est possible de considérer une alternance, régulière ou statistique (tacticité), de différents types de liaisons. Des calculs précis incluant certains de ces aspects sont présentés en détail par Flory [18]. Nous nous intéressons ici plutôt à la caractéristique commune à tous ces modèles: la chaîne a une statistique gaussienne à grande échelle.

Statistique gaussienne à grande échelle et longueur de persistance

Nous avons indiqué plus haut que les différents modèles conduisent à une statistique gaussienne pour la chaîne, mis à part un effet de taille finie. La notion de marche aléatoire idéale, présentée très brièvement ci-dessus, nous permet à présent de montrer en quoi la description *ab initio* de la chaîne polymère correspond à une telle marche aléatoire.

Puisque la statistique d'une chaîne polymère est gaussienne à grande échelle, nous pouvons nous contenter de l'étudier à l'aide de son seul second moment $\langle \vec{r}^2 \rangle$, moyenne du carré de son vecteur bout-à-bout \vec{r} . Si l'on assimile une chaîne polymère (équation 3.12)

à une marche aléatoire idéale (équation 3.9), on est donc conduit à poser:

$$C_{\infty} \cdot nl^2 = \langle \vec{r}^2 \rangle = Nb^2 \quad (3.21)$$

où le rapport caractéristique C_{∞} est défini par l'équation 3.13. Par ailleurs, la longueur totale L de la chaîne est fixée:

$$nl = L = Nb \quad (3.22)$$

Ces deux égalités (équation 3.21 et 3.22) montrent que l'on peut considérer la chaîne polymère initiale (n maillons de longueur l chacun) comme une chaîne idéale dont les maillons sont choisis plus grands (longueur b) et en nombre N plus petit:

$$b = C_{\infty} \cdot l \quad (3.23)$$

$$N = \frac{n}{C_{\infty}} \quad (3.24)$$

Tout se passe donc comme si la "mémoire" de l'orientation du maillon initial persistait sur environ C_{∞} maillons⁸. C'est pourquoi la longueur b est souvent appelée *longueur de persistance* de la chaîne polymère considérée (on l'appelle aussi *longueur de Kuhn*)⁹. Le rayon de giration de la chaîne s'écrit:

$$R = bN^{1/2} = ln^{1/2}C_{\infty}^{1/2} \quad (3.25)$$

Dans toute la suite de ce travail, sauf en certaines occasions, nous ferons abstraction de ce rapport caractéristique C_{∞} et nous considérerons la chaîne comme constituée de " N monomères de taille a ". La quantité N (que nous dénommerons souvent abusivement "longueur de la chaîne", "indice de polymérisation", "masse de la chaîne") désigne donc en fait le nombre de segments de Kuhn le long de la chaîne. Quant à la longueur a , il s'agit de la longueur de Kuhn du polymère étudié. Il va de soi que du fait de cette simplification, les relations obtenues devront en général être corrigées d'un facteur multiplicatif égal à une puissance de C_{∞} .

Nous utiliserons la valeur quadratique moyenne $\langle \vec{r}^2 \rangle$ du vecteur bout-à-bout de la chaîne (équation 3.10):

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Na^2 \quad (3.26)$$

Une quantité voisine est directement extractible des expériences de diffusion, et donc souvent utilisée. Il s'agit du *rayon de giration* R de la chaîne, défini par:

$$\begin{aligned} R^2 &\equiv \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq N} \langle (\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq N} \langle (\vec{b}_{i+1} + \dots + \vec{b}_j)^2 \rangle \\ &\simeq \frac{1}{6} Na^2 \end{aligned} \quad (3.27)$$

⁸La valeur du rapport caractéristique C_{∞} est égale à l'unité dans le modèle gaussien (équation 3.15, $K = 1$, équation 3.13) et dans celui de la chaîne librement articulée (équation 3.16); elle est supérieure à l'unité dans le modèle de libre rotation (équation 3.19) et dans le modèle à angles préférentiels (équation 3.20).

⁹La notion de longueur de persistance présentée ici résulte cependant d'une approche *ab initio* de la chaîne; elle ne tient donc pas compte de l'environnement de la chaîne. Nous introduirons plus loin (paragraphe 3.2.3) la longueur de persistance qui est utilisée dans la pratique, à partir de grandeurs mesurées dans un environnement donné.

Le rayon de giration R (équation 3.27) et la valeur quadratique moyenne $\sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle}$ du vecteur bout-à-bout (équation 3.26) ne diffèrent donc que d'un facteur numérique. Dans la plupart des cas, nous les confondrons; retenons donc:

$$R = aN^{1/2} \quad (\text{chaîne idéale}) \quad (3.28)$$

et plus généralement, selon l'environnement de la chaîne:

$$R \propto N^\nu, \quad (3.29)$$

où l'exposant ν prend différentes valeurs selon la nature et la qualité du solvant ¹⁰.

Dans toute la suite, nous omettrons généralement les facteurs numériques et écrirons des égalités. Sauf mention contraire, d'éventuels coefficients numériques multiplicatifs seraient donc à rétablir.

La modélisation *ab initio* de la chaîne polymère, présentée dans ce paragraphe, est à elle seule bien insuffisante. Nous allons aborder l'effet du volume exclu et du solvant (paragraphe 3.1.5); ils ont pour effet de gonfler ou au contraire de confiner la chaîne, par rapport à sa taille idéale. Le gonflement et le confinement constituent tous deux une perte d'entropie pour la chaîne. Dans le prochain paragraphe 3.1.3, nous estimons donc tout d'abord ce coût entropique. Il nous permettra d'introduire la notion de *blob*, outil constamment utilisé dans l'approche des *lois d'échelle* en physique des polymères, et que nous utiliserons tout au long de ce travail.

3.1.3 Etirement et confinement, blob et lois d'échelle

Nous avons indiqué ci-dessus en quoi une chaîne polymère est assimilable à une marche aléatoire idéale. Or, les marches aléatoires font partie d'une classe d'objets qui ont une propriété d'autosimilarité à différentes échelles: une partie de l'objet est similaire à l'objet entier (figure 3.6). Ces objets, appelés *fractals*, seront présentés plus en détail au chapitre 6 à propos des polymères branchés statistiques; nous n'en abordons ici que quelques aspects, utiles pour l'étude des polymères linéaires.

Cette caractéristique d'autosimilarité de la marche aléatoire ou de la chaîne polymère est bien sûr valable seulement sur une gamme finie d'échelles spatiales:

- la marche aléatoire a un pas a (monomère de la chaîne polymère);
- la marche aléatoire a une longueur finie (degré de polymérisation N de la chaîne) et une extension spatiale de l'ordre de $R = aN^\nu$ (équation 3.29).

Dans cet intervalle de masse (de 1 à N) ou d'échelle spatiale (de a à R), l'autosimilarité ¹¹ nous autorise à grouper les monomères à notre guise (figure 3.7). Ainsi, la marche aléatoire

¹⁰Les différentes qualités de solvant (petites molécules) sont introduites au paragraphe 3.1.5; les propriétés des chaînes en fondu (grandes molécules) sont traitées à la section 3.2.

¹¹Dans cette situation, il n'y a pas d'autre longueur caractéristique dans le problème, que la taille a du monomère et la taille R de la chaîne. La propriété d'autosimilarité s'étend donc sur toute cette gamme d'échelles spatiales. Dans d'autres situations (étirement, confinement), une échelle de longueur intermédiaire s'introduit dans le problème; l'autosimilarité n'est alors plus garantie que sur les sous-intervalles d'échelles de longueur. Ce point est discuté plus bas.

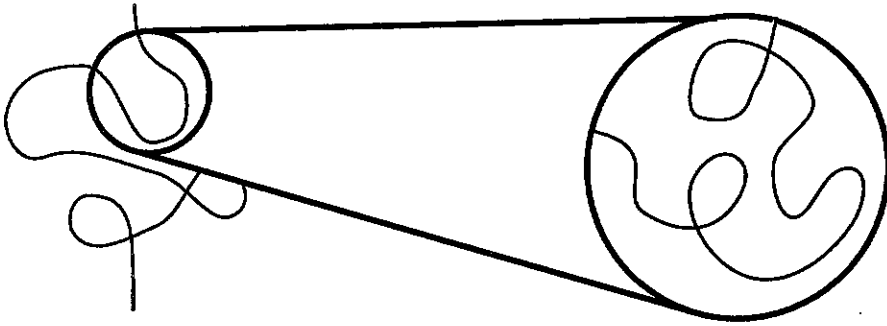


Figure 3.6: Marche aléatoire idéale. Une portion de la marche aléatoire (à droite) est similaire à la marche entière (à gauche). Cette propriété d'autosimilarité est caractéristique des objets fractals, présentés plus en détail au chapitre 6.

Figure 3.6: Ideal random walk. A section of the random walk (on the right) is similar to the whole walk (on the left). This property characterizes fractal objects; these are presented with some more detail in chapter 6.

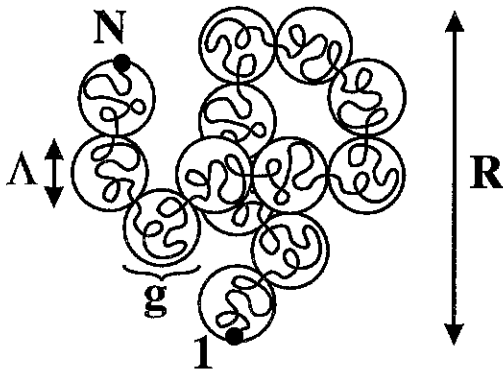


Figure 3.7: Marche aléatoire de N monomères de taille a décomposée en une marche aléatoire de N/g blobs de taille Λ . Chaque blob est lui-même une marche aléatoire de g monomères.

Figure 3.7: Random walk with N monomers of size a , presented as a random walk with N/g blobs of size Λ . Each blob is by itself a random walk with g monomers.

totale (N monomères de taille a) peut être décrite comme une marche aléatoire d'objets plus gros, de taille Λ (figure 3.7), constitués de g monomères chacun, et en nombre bien sûr plus restreint: il y a N/g objets de ce type le long de la chaîne. Ces objets, appelés *blobs* depuis les travaux de de Gennes [11], sont eux-mêmes des marches aléatoires moins longues; leur taille est donc (équation 3.29):

$$\Lambda = ag^\nu \quad (3.30)$$

Cette décomposition de la chaîne en blobs respecte sa statistique (c'est bien là la propriété d'autosimilarité); l'extension totale de la chaîne (équation 3.29) peut en effet s'exprimer

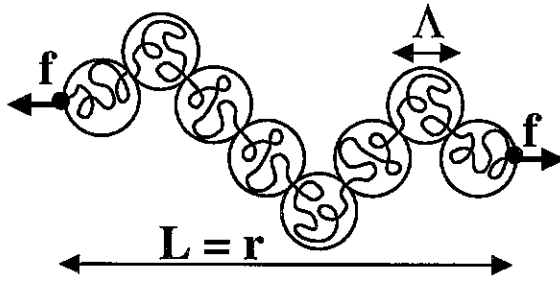


Figure 3.8: Chaîne étirée sous l'effet d'une force f . La conformation initiale de la chaîne n'est pas perturbée à petite échelle, à l'intérieur de chaque blob de taille Λ . A plus grande échelle, la chaîne est étirée.

Figure 3.8: Chain stretched by a force f . The original chain conformation is unperturbed on small length scales, inside each blob of size Λ . On higher length scales, the chain is stretched.

tout aussi bien comme celle d'une marche aléatoire de blobs:

$$R = \Lambda \cdot \left(\frac{N}{g} \right)^\nu = aN^\nu \quad (3.31)$$

La notion de blob que nous venons d'introduire est manifestement pure convention: le choix de la taille du blob est libre; elle n'a pas de signification physique particulière pour la chaîne polymère. Nous étudions maintenant l'étirement et le confinement d'une chaîne. Dans ces situations, la statistique de la chaîne n'est pas la même à toutes les échelles; nous introduisons donc, après le *blob de convention* ci-dessus, la notion de *blob physique* dans ces situations de chaîne sous contrainte.

Chaîne étirée

Si l'on fixe les extrémités d'une chaîne polymère à une certaine distance L l'une de l'autre, la chaîne exerce une force de rappel f sur les points d'attache (figure 3.8). Cette force f est d'origine entropique: étirée, la chaîne dispose d'un nombre plus restreint de conformations.

Dans cette situation, une nouvelle longueur caractéristique apparaît dans le problème, que l'on peut construire à partir de la force exercée f ; elle ne dépend pas de la statistique de la chaîne non perturbée (exposant ν), comme l'a montré Pincus [19]:

$$\Lambda \equiv \frac{kT}{f} \quad (3.32)$$

Cette échelle de longueur Λ est celle pour laquelle l'effet de la force f appliquée est du même ordre que l'effet des fluctuations thermiques. Ainsi, dans une conformation typique, la chaîne est constituée d'un empilement de blobs:

- à petite échelle, la structure autosimilaire de la chaîne n'est pas perturbée (blobs de taille Λ);

- à plus grande échelle, les blobs sont empilés de manière dense dans la direction de l'étirement (figure 3.8).

La taille Λ du blob correspond à une chaîne non perturbée (équation 3.29):

$$\Lambda = ag^\nu \quad (3.33)$$

où g est le nombre de monomères de chaque blob. L'étirement L (figure 3.8) est donné par:

$$L = \frac{N}{g} \cdot \Lambda \quad (3.34)$$

Dans les directions perpendiculaires à l'étirement, les blobs constituent une marche aléatoire idéale ¹² à deux dimensions. Ils maximisent ainsi le nombre de conformations. L'amplitude R_\perp des fluctuations latérales (ou rayon de giration transverse) est donc donnée par:

$$R_\perp = \Lambda \cdot \left(\frac{N}{g} \right)^{1/2} \quad (3.35)$$

A partir des équations 3.32, 3.33 et 3.34, il est possible d'exprimer la force f exercée en fonction de l'étirement L de la chaîne:

$$f(L) = \frac{kT}{a} \cdot \left(\frac{L}{Na} \right)^{\frac{\nu}{1-\nu}} \quad (3.36)$$

Cette expression n'est valable que si la chaîne est étirée ($L \geq R$, figure 3.8). Si la force exercée est trop faible, le vecteur bout-à-bout de la chaîne est de norme inférieure au rayon de giration: la chaîne n'est globalement pas déformée, même si le vecteur bout-à-bout est non nul (figure 3.9). D'après l'équation 3.36 ci-dessus, la force minimale nécessaire pour déformer la chaîne de façon sensible est donnée par:

$$f_0 = f(R) = \frac{kT}{aN^\nu} = \frac{kT}{R} \quad (3.37)$$

L'étirement de la chaîne constitue pour elle un coût énergétique d'origine entropique. La signature en est la force de rappel qu'elle exerce sur ses extrémités (équation 3.36). Le travail de cette force lors de l'étirement donne accès à l'énergie libre de la chaîne:

$$F(L) = F(R) + \int_R^L f(x) \cdot dx \simeq NkT \left(\frac{L}{Na} \right)^{\frac{1}{1-\nu}} \simeq \frac{N}{g} \cdot kT \quad (3.38)$$

Cette expression indique que l'énergie libre de la chaîne (N monomères) peut être évaluée en comptant kT pour chaque blob (g monomères). Ce décompte de " kT par blob" est justifié dans bien d'autres situations; il permet bien souvent une évaluation aisée de l'énergie libre du système considéré.

¹²Nous verrons plus bas (paragraphe 3.1.5) que dans certaines conditions où son environnement rend sensible l'effet du volume exclu, une chaîne polymère prend la conformation d'une marche aléatoire auto-évitante. Elle est au contraire idéale lorsque le volume exclu est exactement annulé par un effet enthalpique (solvant θ) ou écranté (fondu, section 3.2). Dans le cas présent de la chaîne étirée, quel que soit le solvant, il n'y a pas d'interaction de volume exclu entre les blobs successifs puisqu'ils sont situés à des positions différentes le long de la direction de l'étirement. En projection sur un plan perpendiculaire à la direction de l'étirement, ils constituent donc une marche aléatoire idéale.

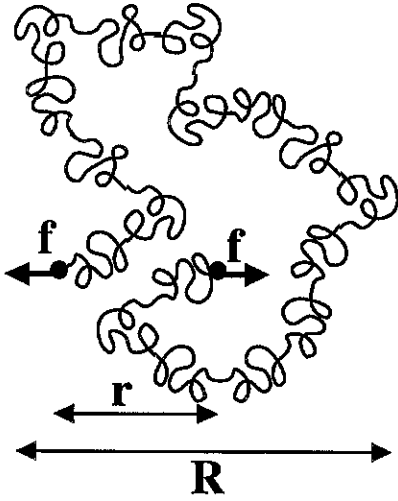


Figure 3.9: Chaîne soumise à une faible force. Le vecteur bout-à-bout \vec{r} est non nul, mais de norme inférieure au rayon de giration de la chaîne. La conformation de la chaîne est donc très peu perturbée.

Figure 3.9: Chain subjected to a weak force. The end-to-end vector is nonzero, but the corresponding distance is smaller than the radius of gyration of the chain. Hence, the chain conformation is weakly perturbed.

Les résultats présentés ci-dessus (équation 3.33, 3.34 et 3.35) sont valables quelles que soient les conditions de solvant, comme l'a montré Pincus [19]. Il est cependant possible de les obtenir par un calcul direct dans le cas d'une chaîne initialement gaussienne (solvant θ ou fondu, $\nu = 1/2$). En effet, le nombre total de marches aléatoires idéales qui ont leurs extrémités aux points prescrits, s'écrit (équation 3.8 page 77):

$$\mathcal{N}(L) \propto \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{L^2}{Na^2} \right\} \quad (3.39)$$

L'énergie libre correspondante s'écrit:

$$F = -TS = -kT \ln \mathcal{N}(L) \simeq \frac{L^2}{Na^2}, \quad (3.40)$$

en accord avec l'équation 3.38 ($\nu = 1/2$). La force exercée vaut donc:

$$f(L) = \left| \frac{dF}{dL} \right| = kT \cdot \frac{L}{Na^2}, \quad (3.41)$$

en accord avec l'équation 3.36. L'expression 3.40 ci-dessus pour l'énergie libre d'une chaîne étirée nous servira tout au long de ce travail. Elle intervient notamment dans la détermination de l'exposant de Flory pour une chaîne en bon solvant, $\nu = 3/5$ (paragraphe 3.1.5).

Revenons un instant sur l'aphorisme " kT par blob". Son interprétation est en fait assez claire. Un polymère constitue une marche aléatoire, c'est-à-dire que les monomères

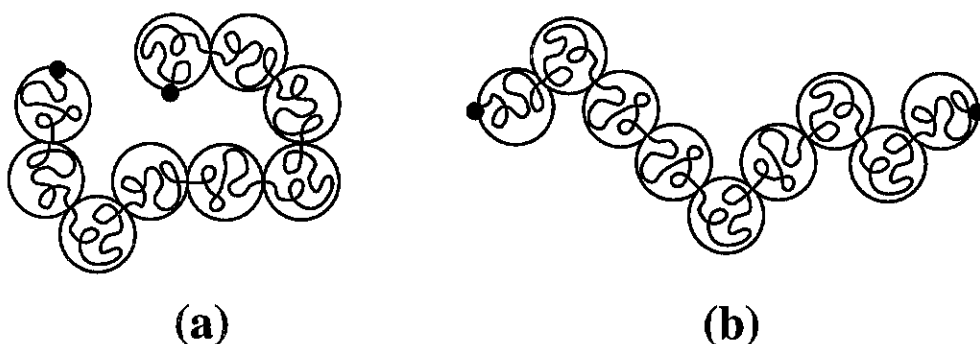


Figure 3.10: Interprétation de l'aphorisme " kT par blob". (a) Marche aléatoire non perturbée; la statistique de la série de blobs est non perturbée. (b) Chaîne étirée; la série de blobs est orientée, chaque blob a perdu une certaine liberté d'orientation, soit environ une énergie kT .

Figure 3.10: Interpretation of the " kT per blob" Ansatz. (a) Unperturbed random walk. The statistics of the string of blobs is unperturbed. (b) Stretched chain. The string of blobs is oriented. Hence, each blob has lost some orientational choice, which corresponds to an energy of order kT .

successifs ont le choix de leur orientation parmi les z_{3d} directions principales disponibles¹³ (équation 3.3). Dans la situation de la chaîne étirée, on peut dire, de façon schématique, que $g-1$ monomères successifs disposent bien de cette liberté d'orientation totale, mais que le g -ième (à la fin du blob) a moins de choix: il est obligé de faire route vers l'extrémité fixée (figure 3.10), afin d'orienter la marche du blob suivant. Il n'a donc plus le choix qu'entre la moitié environ des directions possibles (celles qui vont vers l'avant). La perte d'entropie qu'il subit est donc d'environ:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \frac{1}{2} \ln z_{3d}) = -k \ln \frac{6}{3}, \quad (3.42)$$

où la valeur numérique indiquée correspond au réseau cubique. Bien sûr, cette perte d'entropie est en réalité répartie sur tous les monomères du blob, car les blobs ne sont pas clairement individualisés comme le feraient croire les figures 3.7, 3.8 et 3.10.

La perte d'entropie ci-dessus (équation 3.42) correspond à une énergie libre d'environ kT par blob, comme annoncé (en omettant le facteur numérique).

Chaîne confinée

Il est des situations où une chaîne est confinée dans une région de l'espace dont au moins une dimension est inférieure au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée:

- la chaîne peut se trouver entre deux parois dont l'écartement est $D < R_{nc}$ (figure 3.11);
- la chaîne peut être confinée dans un tube de diamètre $D < R_{nc}$ (figure 3.12);

¹³Dans le cas d'une chaîne gonflée, ce coefficient est quelque peu modifié; on le note \tilde{z} (voir équation 3.57).

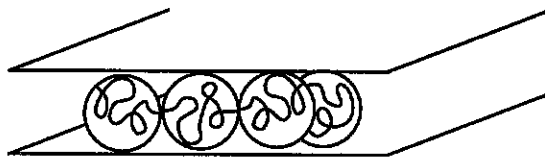


Figure 3.11: Chaîne confinée entre deux parois planes. L'écartement D des parois est inférieur au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée aux échelles inférieures à D . Au-delà, la chaîne de blobs est une marche aléatoire à deux dimensions.

Figure 3.11: Chain confined between two planar walls. The distance D between the walls is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The chain conformation is unperturbed on length scales smaller than D . Beyond D , the string of blobs adopts the conformation of a two-dimensional random walk.

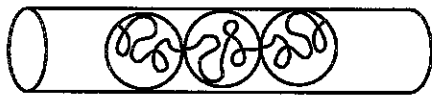


Figure 3.12: Chaîne confinée dans un tube. Le diamètre D du tube est inférieur au rayon de giration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée aux échelles inférieures à D . Au-delà, la chaîne de blobs est une marche aléatoire à une dimension.

Figure 3.12: Chain confined in a tube. The diameter D of the tube is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The chain conformation is unperturbed on length scales smaller than D . Beyond D , the string of blobs adopts the conformation of a one-dimensional random walk.

- du fait, par exemple, d'une incompatibilité chimique avec son environnement, la chaîne peut prendre la conformation d'un globule effondré, dans laquelle son rayon de giration est inférieur à sa valeur non perturbée: $R \equiv D < R_{nc}$ (figure 3.13).

Dans ces diverses situations, la chaîne est confinée et le nombre de conformations qu'elle peut adopter est réduit. Ainsi, pour une chaîne entre deux plaques, la conformation est non perturbée aux échelles inférieures à D , mais au-delà, chaque blob doit choisir une position par rapport au précédent, uniquement dans un plan: il a le choix parmi z_{2d} positions, au lieu de z_{3d} . De même, pour une chaîne dans un tube, le choix se fait parmi z_{1d} possibilités au lieu de z_{3d} . Pour une chaîne dans un globule, le blob n'a en fait aucune liberté de choix: il est obligé de se positionner au même endroit que le précédent, et la chaîne *tricote* sa conformation à travers les autres brins de la chaîne. Le choix de position est donc $z_{0d} = 1$ au lieu de z_{3d} .

Le confinement donne donc lieu à une perte d'entropie; l'énergie libre correspondante est, là aussi, d'environ kT par blob. En effet, dans ces différents cas, la perte d'entropie est de l'ordre de:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{2d}) = -k \ln \frac{6}{4} \quad (\text{deux plaques}) \quad (3.43)$$

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{1d}) = -k \ln \frac{6}{2} \quad (\text{tube}) \quad (3.44)$$

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln z_{0d}) = -k \ln \frac{6}{1} \quad (\text{globule}) \quad (3.45)$$



Figure 3.13: Chaîne effondrée en un globule, au sein d'un mauvais solvant ou d'un fondu incompatible. La taille R du globule est inférieure au rayon de gyration R_{nc} de la chaîne non confinée. La conformation de la chaîne est non perturbée à l'échelle d'un petit nombre de monomères (extension inférieure à R). Au-delà, les blobs successifs se superposent.

Figure 3.13: Chain collapsed into a globule, in a bad solvent or in an incompatible melt. The size R of the globule is smaller than the radius of gyration R_{nc} of the unconfined chain. The conformations of short series of monomers (spatial extension smaller than D) are unperturbed. On larger scales, successive blobs overlap.

Dans tous les cas, en omettant les facteurs numériques, l'énergie libre de la chaîne s'écrit:

$$F = -TS(N) = kT \frac{N}{g} S(g) \simeq kT \cdot \frac{N}{g} = NkT \cdot (D/a)^{-1/\nu} \quad (3.46)$$

En particulier, dans le cas gaussien, l'énergie de confinement s'écrit:

$$F \simeq kT \cdot \frac{Na^2}{D^2} \quad (3.47)$$

Chaîne à une interface

Il est une troisième situation dans laquelle une chaîne subit une perte entropique: si elle est en contact avec une interface, certaines conformations (qui traverseraient l'interface) lui sont interdites, ce qui se traduit par un coût énergétique (et ceci même en l'absence d'interaction enthalpique). Ceci a été discuté notamment de manière très éclairante par Silberberg [20]; nous présentons ici certains de ses arguments.

Considérons par exemple une chaîne située au voisinage d'une paroi solide (figure 3.14a). La chaîne est globalement dans une conformation assez semblable à sa conformation typique non perturbée; les monomères ont une orientation libre, parmi les z directions possibles (équation 3.3). Mais chacun des n_p monomères au contact avec la paroi (figure 3.14a) dispose d'un choix un peu plus restreint: il leur est impossible d'aller plus avant vers la paroi, puisqu'ils sont déjà au contact. Pour chacun de ces monomères, la perte entropique est de l'ordre de:

$$\Delta S(a) = -k(\ln z_{3d} - \ln(z_{3d} - 1)) = -k \ln \frac{6}{5} \quad (3.48)$$

Le coût énergétique pour la chaîne est finalement, en omettant les facteurs numériques:

$$F \simeq n_p \cdot kT \quad (3.49)$$

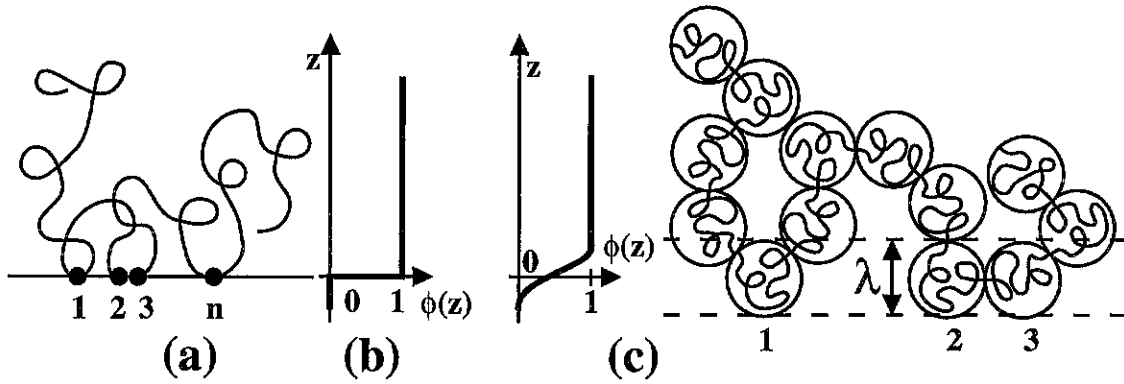


Figure 3.14: Chaîne à une interface. (a) Interface franche: certains monomères (1 à n) au contact de l'interface ont perdu une partie de leur liberté d'orientation. (b) Profil de densité dans le cas d'une interface franche. (c) Interface diffuse: conformation typique de la chaîne et profil de densité; certains blobs (1, 2), situés dans l'interface, ont perdu une partie de leur liberté d'orientation.

Figure 3.14: Chain at an interface. (a) Sharp interface: those monomers (1 à n) that are in contact with the interface lost a part of their orientational freedom. (b) Density profile for a sharp interface. (c) Diffuse interface: typical chain conformation and concentration profile; those blobs (1, 2) located in the interface lost a part of their orientational freedom.

Pour une chaîne assez proche de la paroi (par exemple, dont le centre de gravité est à un demi rayon de giration de la paroi), on peut évaluer le nombre n_p de monomères au contact de la paroi en comptant le nombre de monomères présents dans un plan d'épaisseur a qui couperait la chaîne dans sa conformation non perturbée:

$$n_p \sim R^2 \cdot \frac{Na^3}{R^3} \simeq N^{1-\nu} \quad (3.50)$$

Peu importe la valeur exacte de ce nombre n_p de monomères au contact. Retenons seulement qu'il est largement supérieur à l'unité, et qu'une chaîne isolée, en l'absence d'autres interactions avec la paroi, aura donc tendance à s'en écarter pour réduire ce coût entropique. Le nombre de monomères au contact ne devrait finalement pas excéder quelques unités ($F \simeq n_p kT \simeq kT$, voir équation 3.49).

En revanche, dans le cas d'un fondu face à une interface franche (paroi solide par exemple), le nombre total de monomères à l'interface est fixé: le profil de concentration décroît brutalement à la paroi (figure 3.14b), et le nombre de monomères au contact est de l'ordre de $1/a^2$ par unité de surface. L'énergie libre interfaciale résultant de l'effet conformationnel est de l'ordre de kT par monomère, ce qui, par unité de surface, correspond à:

$$F_{\text{conf}} \simeq \frac{kT}{a^2}, \quad (3.51)$$

un résultat dû à Silberberg [20].

Dans certaines situations, l'interface est plus diffuse, par exemple l'interface entre deux fondus légèrement incompatibles (paragraphe 3.2.4); le profil de concentration varie de manière importante sur une distance λ plus grande que la taille a d'un monomère (figure 3.14c). La perte entropique indiquée ci-dessus (équation 3.48) est alors répartie sur

plusieurs monomères; comme dans le cas de l'étirement (équation 3.42) ou du confinement (équation 3.43, 3.44 et 3.45), c'est alors à l'échelle d'un blob (de taille $\Lambda = \lambda$ dans le cas présent) que se fait sentir la réduction de liberté d'orientation [21]. La perte entropique par blob est de:

$$\Delta S(g) = -k(\ln z_{3d} - \ln(z_{3d} - 1)) = -k \ln \frac{6}{5}, \quad (3.52)$$

où g est le nombre de monomères du blob. Chaque chaîne a en général plusieurs blobs présents dans l'interface (figure 3.14c, blobs 1, 2,...). Mais puisque la fraction volumique du fondu est de l'ordre de l'unité, le nombre total de blobs dans l'interface, appartenant aux différentes chaînes, est de:

$$n = \frac{\lambda}{ga^3} \quad (3.53)$$

L'énergie libre interfaciale correspondant à la restriction de conformation des chaînes s'écrit donc dans ce cas:

$$F_{\text{conf}} \simeq kT \cdot \frac{\lambda}{ga^3}, \quad (3.54)$$

soit, puisque la taille du blob est $\lambda = ag^{1/2}$ ($\nu = 1/2$ en fondu, voir paragraphe 3.2.1):

$$F_{\text{conf}} \simeq \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.55)$$

3.1.4 Champ moyen et champ auto-cohérent

Dans le paragraphe précédent, la description de la chaîne était purement locale: aucune interaction n'était prise en compte, que ce soit entre monomères situés à bonne distance sur la même chaîne, entre monomères et molécules de solvant, ou entre monomères de différentes chaînes (en solution ou en fondu). Ces interactions, notamment la plus simple d'entre elles, le *volume exclu* (impossibilité pour deux monomères d'occuper la même position), sont plus faciles à énoncer qu'à réellement prendre en compte. On a recours à diverses approches pour introduire leur effet de la manière la plus précise possible. La technique du champ auto-cohérent et celle du champ moyen sont parmi les plus utilisées. Nous en donnons ici un aperçu.

Dans les situations étudiées, de nombreux objets sont présents (nombreux monomères d'une chaîne ou nombreuses chaînes d'une solution ou d'un fondu par exemple). L'idée essentielle est de passer d'un problème complexe comportant un grand nombre de variables (position de chacun des monomères, ou bien conformation des nombreuses chaînes) à un problème simplifié: dans le nouveau problème, la plupart des variables ont été remplacées par un *champ* (une fonction de la position, par exemple la concentration en monomères); à partir de ce champ qui décrit de manière simplifiée les objets initiaux, on construit un potentiel qui est censé rendre compte de l'effet, sur un objet simple (un monomère ou une chaîne), de tous les objets décrits par les variables initiales (autres monomères ou autres chaînes).

Le système est alors modélisé par un problème à un objet dans un potentiel. Une fois ce problème simplifié résolu, on dispose de la conformation typique d'un objet. On induit que tous les objets (identiques) ont ce type de conformation. Le champ est alors évalué à partir de cette conformation typique des objets. Le problème initial n'est vraiment résolu

que si le champ ainsi obtenu est bien identique à celui à partir duquel on avait construit le potentiel d'interaction: il doit y avoir *cohérence* entre la conformation typique des objets dont on s'est servi pour calculer celle d'un objet générique parmi eux, et la conformation obtenue pour cet objet, *via* le potentiel d'interaction. On adapte donc le champ jusqu'à obtenir cette identité. C'est pourquoi cette approche s'appelle méthode du *champ auto-cohérent*, ou encore du *potentiel auto-cohérent*.

Dans la pratique, le champ n'est pas toujours une fonction des trois variables d'espace. Nous verrons plus loin, dans le cas d'une brosse polymère (paragraphe 4.2.2, approche de Milner, Witten et Cates), un champ auto-cohérent moyenné dans deux directions (parallèles à l'interface), qui ne dépend donc plus que d'une seule variable (distance à la paroi solide).

Il est même des cas où le champ est un paramètre ajustable auto-cohérent: il a été moyenné sur tout l'espace; c'est ce qu'on appelle l'approche en *champ moyen*, qui n'est donc qu'un cas particulier de champ auto-cohérent. C'est la plus rudimentaire bien sûr, mais elle donne une description correcte de bien des situations, sous certains aspects tout au moins: statique d'une chaîne unique (paragraphe 3.1.5 ci-dessous où le champ moyen est la fraction volumique), statique d'une brosse dans l'approche Alexander-de Gennes (paragraphe 4.2.1 et équation 4.3).

3.1.5 Volume exclu et qualité de solvant

L'origine la plus générale du volume exclu traduit le fait que deux brins de chaîne ne peuvent occuper le même espace: le *volume* occupé par l'un est *exclu* pour l'autre. Dans le paragraphe 3.1.2, nous n'en avons pas tenu compte; nous avons ainsi décrit une chaîne polymère *fantôme*, invisible pour elle-même. Prendre en compte cette impossibilité pour deux portions d'une même chaîne d'occuper le même volume, revient à modéliser la chaîne comme une *marche aléatoire auto-évitante*. Celle-ci est en moyenne plus étendue que la marche aléatoire idéale considérée plus haut. Une autre façon d'aborder ce volume exclu est de considérer le rôle du solvant. Celui-ci étant constitué de petites molécules, son entropie est un paramètre important. Elle a tendance à uniformiser les concentrations, donc à diluer la chaîne polymère: les purs effets entropiques du solvant gonflent la chaîne au-delà de ses dimensions idéales, tout comme l'effet d'auto-évitement. (Correctement formulées, ces deux approches sont en fait identiques).

La composante enthalpique de l'interaction entre le solvant et le polymère s'ajoute au strict effet de volume exclu. Elle peut être favorable ou défavorable au gonflement; c'est ce qui détermine les différentes qualités de solvant.

Nous abordons maintenant ces deux composantes du volume exclu.

Marche aléatoire auto-évitante

La chaîne polymère que nous avons décrite au paragraphe 3.1.2 est une chaîne *fantôme*: les propriétés locales, de flexibilité par exemple, sont prises en compte, mais pas les interactions entre segments éloignés de la chaîne, lorsqu'ils viennent à se rencontrer. En effet, deux monomères ne peuvent occuper le même volume; cette propriété principale réduit notablement le nombre de conformations possibles pour la chaîne.



Figure 3.15: (a) Chaîne polymère fantôme. En plusieurs points, deux monomères occupent la même position. (b) Chaîne avec volume exclu. Le monomère B , au contact du monomère A , n'a plus son entière liberté d'orientation.

Figure 3.15: (a) Fantom polymer chain. On several spots, two monomers have identical positions. (b) Chain with excluded volume. Monomer B , which is in contact with monomer A , has no more complete orientational freedom.

La chaîne fantôme décrite plus haut, dans la description sur réseau (équation 3.3), peut prendre

$$\mathcal{N}_{\text{idéale}} = z^N \quad (3.56)$$

conformations différentes, puisque chacun des N monomères peut choisir son orientation parmi les z vecteurs principaux du réseau (figure 3.15a). Dans le cas réel, lorsque l'on tient compte de volume exclu, les monomères n'ont pas une liberté totale d'orientation. En effet, lorsqu'un monomère A est au contact d'un autre monomère B de la chaîne, il doit choisir une orientation qui évite à ses voisins immédiats de se superposer avec le monomère B (figure 3.15b). Ainsi, un certain nombre de conformations sont impossibles pour la chaîne réelle. Une modélisation plus réaliste que celle donnée au paragraphe 3.1.2 (marche aléatoire idéale, équation 3.3 à 3.10) est fournie par la notion de *marche aléatoire auto-évitante* (*self-avoiding walk*). Il s'agit d'une marche aléatoire, tracée sur un réseau, à laquelle on interdit de visiter plus d'une fois le même site.

Les marches aléatoires auto-évitanes ont été l'objet de nombreuses études, numériques bien souvent. Il est établi que le nombre de marches aléatoires auto-évitanes de N pas a pour expression asymptotique [11]:

$$\mathcal{N}_{\text{auto-év}} \propto N^{\gamma-1} \tilde{z}^N \quad (3.57)$$

Le coefficient \tilde{z} dépend du type de réseau (cubique, triangulaire,...), alors que l'exposant γ ne dépend que de la dimension de l'espace de plongement. En tout cas, \tilde{z} est inférieur à la coordinance z (équation 3.56), pour une dimension et un réseau donnés. Ainsi, le nombre de marches auto-évitanes est inférieur au nombre de marches idéales. Il est même infiniment plus petit dans la limite des longues marches:

$$\frac{\mathcal{N}_{\text{auto-év}}}{\mathcal{N}_{\text{idéale}}} \propto \left(\frac{\tilde{z}}{z}\right)^N \cdot N^{\gamma-1} \rightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty) \quad (3.58)$$

Le nombre de marches aléatoires est donc fortement réduit lorsqu'on impose l'auto-évitement. On peut même préciser qualitativement quelles marches aléatoires sont écartées: plus la conformation d'une marche aléatoire idéale est spatialement réduite, plus la concentration moyenne de monomères est importante et plus il y a de chances que deux

monomères occupent le même site. Ainsi, parmi les marches idéales éliminées lorsqu'on impose l'auto-évitement, celles dont le rayon de giration (pour ne prendre que ce critère) est le plus petit sont proportionnellement les plus nombreuses. Il s'ensuit, *a contrario*, que le rayon de giration typique d'une marche aléatoire auto-évitante est supérieur à celui d'une marche aléatoire idéale de même longueur. Pour une marche aléatoire idéale, nous avons vu plus haut (équation 3.28) que:

$$R_{\text{idéale}} \simeq aN^{1/2} \quad (3.59)$$

Pour une marche aléatoire auto-évitante, on a:

$$R_{\text{auto-év}} \simeq aN^\nu \quad (3.60)$$

où l'exposant ν , caculé par une méthode de renormalisation ¹⁴, vaut environ:

$$\nu_{\text{renorm}} = 0,588 \pm 0,001 \quad (3.61)$$

Une valeur approchée, obtenue auparavant par Flory [12], est:

$$\nu_{\text{Flory}} = 3/5 = 0,6 \quad (3.62)$$

Dans tout ce travail, c'est cette dernière valeur que nous utiliserons. Nous utiliserons aussi très souvent l'approche de Flory; nous en présentons maintenant les principaux éléments.

Approche de Flory

Comme nous le disions ci-dessus, dans une marche aléatoire auto-évitante, le choix d'orientation des monomères est restreint dès lors qu'ils sont en contact avec un autre monomère (figure 3.15). Cette restriction dans les orientations possibles correspond, comme dans les cas étudiés plus haut (étirement, confinement, interface), à un coût énergétique de l'ordre de kT pour chacun des monomères importunés. Pour estimer cette contribution à l'énergie libre de la chaîne polymère, évaluons donc le nombre de paires de monomères au contact. La fraction volumique en monomères, dans le volume R^3 occupé par la chaîne, s'écrit:

$$\phi = \frac{Na^3}{R^3} \quad (3.63)$$

Si l'on omet les corrélations de position des monomères, le nombre de contacts entre monomères vaut $N\phi$. L'énergie libre totale de la chaîne peut donc s'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &\simeq N \cdot \phi + \frac{R^2}{Na^2} \\ &\simeq N \cdot \frac{Na^3}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \end{aligned} \quad (3.64)$$

Le premier terme correspond aux contacts entre monomères que nous venons d'évoquer; il tend à faire gonfler la chaîne (augmentation de son rayon de giration R). Quant au second

¹⁴L'exposant de l'équation 3.61 a été obtenu par Le Guillou et Zinn-Justin [22], à partir de séries resommées par Domb [23], McKenzie [24] et Brézin, Le Guillou et Zinn-Justin [25].

terme, il représente la pénalité élastique due au gonflement de la chaîne jusqu'à un rayon de giration R supérieur à sa valeur idéale R_0 (équation 3.40). Le rayon de giration de la marche auto-évitante s'obtient par minimisation de cette énergie libre (équation 3.64):

$$R \simeq aN^{3/5} \quad (3.65)$$

On obtient ainsi l'exposant de Flory, $\nu = 3/5$ (équation 3.62).

Le calcul du rayon de giration d'une chaîne polymère auto-évitante et de l'exposant de Flory, présentés ci-dessus, s'appuient sur la seule propriété de volume exclu mutuel des monomères de la chaîne, sans aucune référence à son environnement. Dans la pratique, la chaîne est environnée d'autres molécules, par exemple d'un solvant de petites molécules¹⁵. Il est fréquent que les molécules du solvant aient quelque incompatibilité chimique avec la chaîne polymère. Nous considérons cependant tout d'abord l'effet de l'entropie des molécules du solvant; nous aborderons ensuite seulement les effets enthalpiques de compatibilité chimique.

Effet de l'entropie du solvant

Les molécules de solvant qui environnent la chaîne polymère N sont de très petite dimension (de la taille d'un monomère). Leur entropie de translation est donc importante; elle a tendance à uniformiser la concentration en molécules, donc en l'occurrence à diluer la chaîne polymère, c'est-à-dire à la gonfler. Nous présentons ci-dessous l'approche de Flory-Huggins¹⁶.

Considérons une solution de chaînes placées sur un réseau. Chaque site du réseau, de volume a^3 , est occupé soit par un monomère (la probabilité en est ϕ_N , fraction volumique en monomères), soit par une molécule de solvant (probabilité $\phi_s = 1 - \phi_N$, fraction volumique du solvant). Le nombre de manières de répartir monomères et molécules de solvant sur les sites du réseau, sans se préoccuper de la connectivité des chaînes, s'écrit:

$$\Omega_{\text{mon}} = \frac{\Sigma!}{(\phi_N \Sigma)! (\phi_s \Sigma)!}, \quad (3.66)$$

où Σ est le nombre total de sites du réseau. Ceci est le nombre de conformations d'un mélange de petites molécules de même volume a^3 , les unes étant des molécules de solvant (indiscernables entre elles), les autres des monomères (indiscernables également) non connectés les uns aux autres et donc libres de se déplacer.

Lorsqu'il s'agit de chaînes polymères, il faut évaluer plus précisément le nombre de conformations. Introduisons une à une les chaînes sur le réseau. Lorsque p chaînes sont déjà disposées sur le réseau, le nombre de sites disponibles pour le premier monomère de la nouvelle chaîne est $\Sigma - pN$. Chacun des $N - 1$ autres monomères de la chaîne, disposés successivement sur le réseau, ont en moyenne le choix entre environ $(z - 1)(\Sigma - pN)/\Sigma$ sites adjacents. Le facteur $(z - 1)$ est le nombre de sites voisins sur le réseau, à part celui occupé par le monomère précédent; l'autre facteur est la probabilité moyenne qu'un site

¹⁵Le cas du fondu (où la chaîne considérée est environnée exclusivement de molécules identiques, très longues) fait l'objet de la section 3.2.

¹⁶Cette approche a été introduite dans les références [26, 27, 28]; on pourra consulter la présentation du chapitre 12 de la référence [18].

du réseau soit libre, une fois qu'on a disposé p chaînes de N monomères. Le nombre de manières de disposer la $p + 1$ -ième chaîne vaut donc:

$$\begin{aligned}\nu_{p+1} &\simeq (\Sigma - pN) \cdot \left((z-1) \frac{\Sigma - pN}{\Sigma} \right)^{N-1} \\ &= (\Sigma - pN)^N \cdot \left(\frac{z-1}{\Sigma} \right)^{N-1} \\ &\simeq \frac{[\Sigma - pN]!}{[\Sigma - (p+1)N]!} \cdot \left(\frac{z-1}{\Sigma} \right)^{N-1}\end{aligned}\quad (3.67)$$

Si n_c est le nombre de chaînes, donc en posant $\phi_N \equiv n_c N / \Sigma$, le nombre total de conformations s'écrit, en tenant compte de leur indiscernabilité (facteur $n_c!$):

$$\Omega = \frac{1}{n_c!} \prod_{p=1}^{n_c} \nu_p \quad (3.68)$$

Ce nombre de configurations des chaînes est aussi le nombre de configurations de la solution, puisqu'une fois que les chaînes sont disposées sur le réseau, les molécules de solvant, indiscernables, n'ont plus de choix: elles doivent se disposer exactement sur les sites restants. L'énergie libre $F = -kT \ln \Omega$ correspondante, rapportée à un site du réseau et après quelques développements de Stirling, s'écrit:

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq \phi_s \ln \phi_s + \frac{\phi_N}{N} \ln \frac{\phi_N}{N} + A \quad (3.69)$$

où A ne contient que des termes constants ou linéaires en ϕ_N ou en ϕ_s : $A = -1 + \phi_N/N + \phi_s + \phi_N(1 - 1/N) \ln(z-1)$. En intégrant sur tout le réseau, avec $\phi \equiv \phi_N = 1 - \phi_s \ll 1$ (équation 3.63), on obtient:

$$\begin{aligned}\frac{F}{kT} &= \int \frac{d^3r}{a^3} \left\{ \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right\} \\ &\simeq \text{const} + \frac{1}{2} \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3},\end{aligned}\quad (3.70)$$

où R est le rayon de giration de la molécule. L'énergie libre ci-dessus, qui traduit l'entropie de translation des molécules du solvant (et de celle, négligeable, de la chaîne), est donc identique à celle obtenue plus haut à partir de la condition d'auto-évitement de la chaîne (premier terme de l'équation 3.64). Cette coïncidence des deux résultats s'explique aisément. Dans l'approche de Flory-Huggins présentée ci-dessus, d'une part, par construction, la chaîne ne se recoupe pas (puisque la probabilité d'occupation d'un site est égale à la fraction volumique ϕ_N); d'autre part, les molécules du solvant sont indiscernables (cela apparaît dans l'expression 3.66) et le solvant est donc traité comme un continuum. Par conséquent, à travers l'entropie des molécules du solvant, c'est tout aussi bien son complémentaire, la chaîne (auto-évitante par construction), qui est traitée. Ceci explique que l'on puisse obtenir la même expression que par la simple considération de l'auto-évitement de la chaîne.

En adjoignant l'énergie élastique de la chaîne à l'expression 3.70 obtenue ci-dessus, on retrouve l'énergie libre totale (équation 3.64) et le rayon de giration de Flory (équation 3.65).

Effets enthalpiques, paramètre d'interaction de Flory

Aux effets entropiques du solvant, que nous venons d'étudier, s'ajoutent des effets enthalpiques dus à des dissemblances chimiques entre les molécules du solvant et les monomères de la chaîne. L'interaction enthalpique entre les espèces en présence peut être modélisée par une énergie $\chi_i kT$ associée à chaque contact (l'indice i désigne les différents types de contacts possibles). On définit ainsi le coefficient χ_{ss} correspondant à un contact entre deux molécules de solvant, le coefficient χ_{mm} pour le contact entre deux monomères, et le coefficient χ_{ms} correspondant au contact entre un monomère et une molécule de solvant. Si l'on somme la contribution de tous les contacts sur toute l'étendue du réseau, dans une approche en champ moyen (le champ moyenné étant par exemple la fraction volumique ϕ en monomères), on a une contribution moyenne par site:

$$\frac{F_{\text{enth}}^{\text{site}}}{kT} = \chi_{mm}\phi^2 + \chi_{ms}\phi(1-\phi) + \chi_{ss}(1-\phi)^2 \quad (3.71)$$

On constate que les trois coefficients χ_i peuvent se combiner en un coefficient unique traduisant une interaction enthalpique effective entre un monomère et une molécule de solvant ¹⁷:

$$\chi \equiv \chi_{ms} - \frac{1}{2}(\chi_{mm} + \chi_{ss}) \quad (3.72)$$

L'énergie libre totale de Flory-Huggins comporte maintenant le terme entropique présenté plus haut (équation 3.69), ainsi que le terme enthalpique (équation 3.71) réécrit à l'aide du nouveau coefficient (équation 3.72):

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq (1-\phi) \ln(1-\phi) + \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + \chi\phi(1-\phi) \quad (3.73)$$

Après sommation sur tous les sites, le terme enthalpique a pour effet de renormaliser le terme de volume exclu dans l'équation 3.64 précédente:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + (1-2\chi) \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3} \quad (3.74)$$

C'est ce qui permet de définir le *paramètre de volume exclu*:

$$v = a^3(1-2\chi) \quad (3.75)$$

Paramètre de volume exclu et qualité de solvant

Le paramètre de volume exclu représente le volume effectif qu'un monomère donné soustrait aux autres monomères de la chaîne. Il s'agit bien sûr de la résultante du volume géométriquement exclu (terme positif), et de l'attraction effective entre monomères due à l'incompatibilité relative avec le solvant (terme négatif du volume exclu).

L'énergie libre (équation 3.74) s'écrit donc:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + Nv \cdot \frac{N}{R^3} \quad (3.76)$$

¹⁷Cette transformation laisse de côté des termes qui fournissent une constante après intégration sur tout le réseau, à quantité de matière donnée.

En fonction de la nature du solvant et de la température, le paramètre χ d'interaction de Flory peut être plus ou moins défavorable (équation 3.72); la valeur du paramètre de volume exclu (équation 3.75) peut prendre des valeurs positives ou négatives selon la valeur de χ . Cela conduit à un rayon de giration plus ou moins grand pour la chaîne (équation 3.76). Le solvant gonfle donc plus ou moins la chaîne; on parle de différentes *qualités de solvant*.

Ainsi, en l'absence d'interaction enthalpique (par exemple si le solvant est constitué de monomères, donc sans interaction favorable ni défavorable avec les monomères de la chaîne), le paramètre de Flory est nul ($\chi = 0$) et le paramètre de volume exclu vaut $v = a^3$ (équation 3.74). On parle alors de très bon solvant ou de *solvant athermal*. Le rayon de giration est donné par:

$$R_{\text{ath}} = aN^{3/5} \quad (v = a^3) \quad (3.77)$$

Si l'interaction enthalpique entre les monomères de la chaîne et les molécules du solvant est légèrement défavorable ($0 \leq \chi < 1/2$), le paramètre de volume exclu demeure positif: $0 < v \leq a^3$ (équation 3.74). Il s'agit d'un *bon solvant*. Le rayon de giration est alors plus faible qu'en solvant athermal, mais toujours plus grand que le rayon idéal $aN^{1/2}$:

$$R_{\text{bs}} \simeq aN^{3/5}(1 - 2\chi)^{1/5} (\geq aN^{1/2}) \quad (N^{-1/2} \leq \frac{v}{a^3} \leq 1) \quad (3.78)$$

La conformation de la chaîne en bon solvant a en fait une structure, que nous étudions plus bas (équation 3.84).

Pour une incompatibilité un peu plus forte ($\chi \approx 1/2$), la chaîne adopte son rayon de giration idéal, on parle de solvant θ :

$$R_{\theta} \simeq aN^{1/2} \quad (-N^{-1/2} \leq \frac{v}{a^3} \leq +N^{-1/2}) \quad (3.79)$$

En effet, le terme à deux corps que nous avons considéré jusqu'ici (qui provient du développement au deuxième ordre de l'énergie libre de Flory-Huggins, équation 3.70) est maintenant négligeable ($v \approx 0$) devant le terme à trois corps (terme en ϕ^3 dans le développement). L'énergie libre de la chaîne s'écrit, si l'on tient compte de ce troisième ordre:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + N \cdot v \cdot \frac{N}{R^3} + N \cdot w \cdot \frac{N^2}{R^6} \quad (3.80)$$

Le coefficient w , deuxième coefficient du viriel, traduit l'interaction effective entre trois monomères lorsqu'ils se rencontrent. Le terme correspondant est donc sommé sur tous les triplets de monomères. Ce second coefficient du viriel vaut environ $w \simeq a^6$, indépendamment des conditions de solvant (paramètre χ). Dans la gamme d'incompatibilité considérée

$$-N^{-1/2} \leq v/a^3 \leq +N^{-1/2}, \quad (3.81)$$

les termes dominants de l'énergie libre (équation 3.80) sont donc le terme élastique (premier terme) et le terme à trois corps (dernier terme). Le rayon de giration résultant est idéal (équation 3.79). Notons que la gamme d'incompatibilité correspondant à ces conditions de solvant θ est de plus en plus étroite (équation 3.81) à mesure que la chaîne étudiée est longue ¹⁸.

¹⁸Cette propriété est mise à profit pour fractionner un polymère et obtenir une distribution plus étroite de masses molaires (fin du paragraphe 1.2.6).

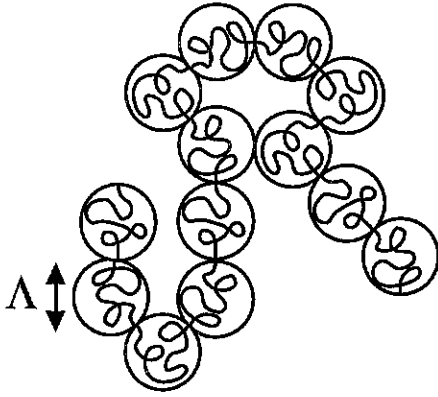


Figure 3.16: Structure de la chaîne en bon solvant. A petite échelle (inférieure à Λ), la chaîne est idéale (solvant θ pour cette taille de brins). A plus grande échelle, c'est une marche aléatoire auto-évitante de blobs de taille Λ .

Figure 3.16: Chain structure in good solvent. On length scales smaller than Λ , the chain is ideal (θ solvent for this strand length). On larger length scales, the chain is a self-avoiding random walk of Λ -sized blobs.

La chaîne en bon solvant, étudiée plus haut (équation 3.78), a en fait une structure. En effet, si l'on considère une portion de la chaîne (g monomères) suffisamment petite, celle-ci est non pas dans le régime de bon solvant, mais dans le régime de solvant θ . La valeur maximale de g (équation 3.78) est telle que:

$$\frac{v}{a^3} = g^{-1/2} \quad (3.82)$$

Les brins de g monomères constituent donc des blobs gaussiens de taille

$$\Lambda = ag^{1/2} = \frac{a^4}{v} \quad (3.83)$$

L'ensemble de la chaîne a la structure d'une marche aléatoire auto-évitante dont chaque pas est constitué de l'un de ces blobs gaussiens (figure 3.16):

$$R_{bs} = \Lambda \left(\frac{N}{g} \right)^{3/5} = aN^{3/5}(1 - 2\chi)^{1/5} \quad (3.84)$$

Au-delà du solvant θ , on atteint le régime du mauvais solvant ($\chi > 1/2$, $v < 0$). Les termes à deux et à trois corps (équation 3.80) donnent maintenant un rayon de giration inférieur au rayon de giration idéal:

$$R_{ms} \simeq aN^{1/3}(2\chi - 1)^{-1/3} \quad \left(\frac{v}{a^3} \leq -N^{-1/2} \right) \quad (3.85)$$

Puisque la chaîne est confinée, un coût énergétique supplémentaire Na^2/R^2 est présent (équation 3.47). On vérifie que sa contribution ne modifie pas le résultat dans le cas présent. De même que la chaîne en bon solvant, le globule effondré a en fait une structure.

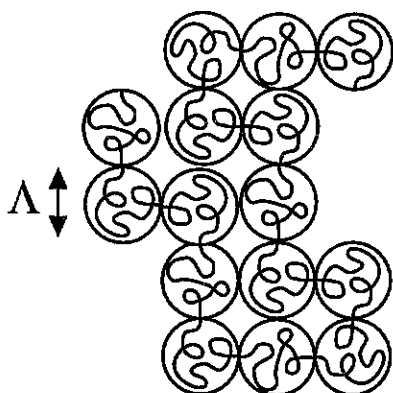


Figure 3.17: Structure de la chaîne en mauvais solvant. A petite échelle (inférieure à Λ , la chaîne est idéale (solvant θ pour cette taille de brins). A plus grande échelle, c'est un empilement compact de blobs de taille Λ .

Figure 3.17: Chain structure in bad solvent. On length scales smaller than Λ , the chain is ideal (θ solvent for this strand length). On larger length scales, the chain is a compact arrangement of Λ -sized blobs.

Si l'on considère une portion de la chaîne (g monomères) suffisamment petite, celle-ci est non pas dans le régime de mauvais solvant, mais dans le régime de solvant θ . La valeur maximale de g (équation 3.85) vérifie:

$$\frac{v}{a^3} = -g^{-1/2} \quad (3.86)$$

Les brins de g monomères constituent donc des blobs gaussiens de taille

$$\Lambda = ag^{1/2} = \frac{a^4}{-v} \quad (3.87)$$

L'ensemble de la chaîne a la structure d'un empilement compact de ces blobs gaussiens (figure 3.17):

$$R_{ms} = \Lambda \left(\frac{N}{g} \right)^{1/3} = aN^{1/3}(2\chi - 1)^{-1/3} \quad (3.88)$$

Nous concluons cette revue des différentes qualités de solvant en présentant (figure 3.18) l'évolution du rayon de giration en fonction du paramètre d'interaction χ de Flory.

3.1.6 Détermination expérimentale du rayon de giration

Le rayon de giration d'une chaîne peut être déterminé par des techniques de diffusion ¹⁹. Sans entrer dans le détail ni des calculs, ni des fondements théoriques de la diffusion de

¹⁹Une méthode indirecte pour déterminer le rayon de giration consiste à évaluer le rayon hydrodynamique R_H de la molécule (défini par l'identification entre la friction mesurée et celle d'une sphère dure (Stokes): $6\pi\eta R_H$), par exemple par viscosimétrie de solution diluée (paragraphe 1.2.6). Mais cette méthode suppose de faire certaines hypothèses sur la conformation de la chaîne et sur l'hydrodynamique dans son volume.

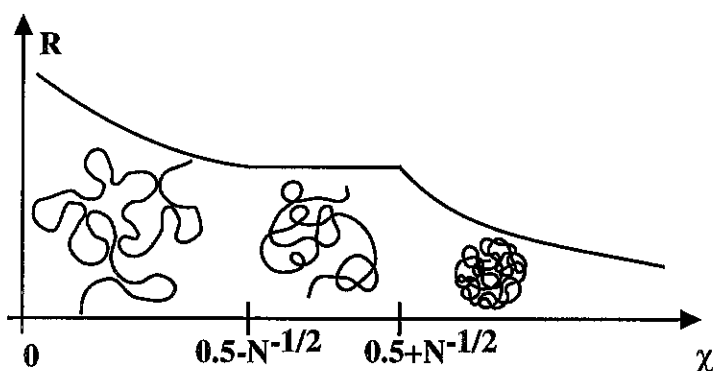


Figure 3.18: Rayon de giration d'une chaîne polymère en fonction de la qualité du solvant, caractérisée par le paramètre χ d'interaction de Flory.

Figure 3.18: Radius of gyration of a polymer chain as a function of solvent quality, characterized by the Flory interaction parameter χ .

rayonnement, nous indiquons comment cette quantité est extraite des données mesurées. Nous considérons pour l'instant indifféremment les trois techniques mentionnées au paragraphe 1.2.6: diffusion de lumière, rayons X aux petits angles (SAXS) et neutrons aux petits angles (SANS).

Si une intensité I_0 éclaire l'échantillon, l'intensité i_θ recueillie par le détecteur placé à un angle θ du faisceau direct, est proportionnelle à l'intensité incidente I_0 et inversement proportionnelle au carré de la distance r entre le détecteur et l'échantillon. De plus, on montre que pour des objets diffusants ponctuels non corrélés, elle est proportionnelle à $1 + \cos^2 \theta$. Le rapport de Rayleigh élimine ces dépendances:

$$R \equiv \frac{i_\theta r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.89)$$

Les mesures sont effectuées avec une solution du polymère à plusieurs concentrations c . On détermine en fait l'excès de diffusion dû au polymère par rapport à du solvant pur ($c = 0$):

$$\Delta R(\theta, c) \equiv R(\theta, c) - R(\theta, 0) \quad (3.90)$$

Cette quantité est proportionnelle à la concentration c dans la limite des fortes dilutions. La dépendance angulaire de l'intensité diffusée s'écarte en fait de l'expression $1 + \cos^2 \theta$ du fait des corrélations entre monomères de la même molécule, si celle-ci est de taille non négligeable. C'est cette dépendance qui fournit de l'information sur la dimension de la molécule. On s'attache donc à déterminer la variation de $\Delta R(c \rightarrow 0)$ en fonction de l'angle θ , en formant le rapport:

$$\begin{aligned} P(\theta) &\equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta R(\theta, c)}{\Delta R(\theta = 0, c)} \\ &= \frac{1}{1 + \cos^2 \theta} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial i_\theta / \partial c}{\partial i_{\theta \rightarrow 0} / \partial c} \end{aligned} \quad (3.91)$$

Cette fonction de l'angle, qui vaut l'unité à angle nul ($P(\theta \rightarrow 0) = 1$), dépend de la fonction de corrélation de densité de la molécule, donc de la statistique de sa conformation.

Par exemple, pour une molécule gaussienne, son expression est donnée par la *fonction de Debye*:

$$P_{\text{Debye}}(\theta) = \frac{2 [e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2]}{q^2 R_g^2} \quad (3.92)$$

où R_g est le rayon de giration de la molécule (donné par l'équation 3.27 puisqu'il s'agit d'une chaîne gaussienne) et où q est le *vecteur de diffusion*, différence entre le vecteur de l'onde incidente et de l'onde diffusée, qui dépend de l'indice de réfraction n_0 du solvant et de la longueur d'onde λ du rayonnement:

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (3.93)$$

Plus généralement, la fonction $P(\theta)$ renseigne sur la statistique de la conformation de la molécule. Au premier ordre en θ , elle donne accès à son rayon de giration R_g (équation 3.27), qui est une quantité que l'on peut définir pour toute statistique de chaîne:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (\text{Guinier, } qR_g \ll 1) \quad (3.94)$$

Il s'agit du régime de Guinier ($qR_g \ll 1$). En pratique, de très petits angles sont nécessaires (puisque $q \propto \theta$, équation 3.93), surtout pour de grosses molécules. La technique des neutrons est bien souvent nécessaire, afin de satisfaire à la condition de Guinier sur le vecteur de diffusion, tout en ayant une bonne résolution (longueur d'onde suffisamment courte).

Si les chaînes observées ont une distribution en masse molaire, la méthode indiquée fournit une moyenne des masses molaires. On montre qu'il s'agit de la moyenne suivante:

$$\langle R_g \rangle_z \equiv \frac{\sum_i N_i M_i^2 R_i}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3.95)$$

3.2 Chaînes en fondu

Jusqu'ici, nous avons considéré uniquement la statique d'une chaîne unique plongée dans un solvant. Ce préalable nous permet d'aborder maintenant le cas des chaînes en fondu, qui sont l'objet de l'essentiel de ce travail. Nous considérons toujours des fondus monodisperses (c'est-à-dire dans lesquels toutes les chaînes ont la même longueur), et nous étudions dans cette section différentes situations.

Dans un fondu monodisperse, la statique d'une chaîne est idéale, car les interactions de volume exclu sont écrantées. En effet, une portion de chaîne ne peut faire la différence, autour d'elle, entre des segments appartenant à d'autres chaînes et des segments appartenant à sa propre chaîne; c'est l'argument de Flory, précisé théoriquement par Edwards; nous le présentons plus en détail au paragraphe 3.2.1.

Une chaîne de même nature chimique que celles du fondu, mais de longueur différente, a deux comportements différents selon sa longueur: si elle est courte, elle est idéale, tout comme les autres chaînes du fondu à petite échelle; si elle est très longue, l'entropie des molécules du fondu intervient, et elle gonfle, un peu comme en bon solvant (paragraphe 3.2.2).



Figure 3.19: (a) Absence de volume exclu dans un fondu. Un monomère M de la chaîne A subit une interaction semblable de la part d'autres monomères de la même chaîne (1) et de la part de monomères d'autres chaînes (2). (b) Volume exclu pour une chaîne isolée. Le monomère M ne subit plus d'interaction de volume exclu de la part des molécules de solvant (2), mais seulement de la part de monomères de la même chaîne A .

Figure 3.19: (a) There is no excluded volume in a melt. Monomer M in chain A is subjected to similar interactions from other monomers belonging to the same chain (1) and from monomers belonging to other chains (2). (b) Excluded volume for an isolated chain. Monomer M is not subjected to excluded volume interactions from solvent molecules, but only from other monomers of chain A .

Même si la statistique d'une chaîne en fondu est gaussienne (chaîne idéale), le maillon élémentaire est quelque peu renormalisé par rapport à la taille chimique du monomère: c'est la longueur de persistance (paragraphe 3.2.3).

Si l'on met en contact deux fondus qui présentent une incompatibilité chimique (paramètre d'interaction χ de Flory suffisamment important), ceux-ci sont immiscibles. L'entropie des chaînes des deux fondus suscite cependant une interpénétration partielle (paragraphe 3.2.4).

Une seule chaîne, plongée dans un fondu de nature chimique différente, adopte une conformation gonflée ($R \propto N^{3/5}$), idéale ($R \propto N^{1/2}$), effondrée ($R \propto N^{1/3}$) ou intermédiaire ($R \propto \chi^{-1/2}$) selon sa longueur et selon le degré d'incompatibilité (paragraphe 3.2.5).

Nous précisons et justifions maintenant ces différents comportements.

3.2.1 Chaînes idéales en fondu

Nous avons vu, au paragraphe 3.1.5, que l'interaction de volume exclu (impossibilité pour deux monomères d'une chaîne d'occuper la même région de l'espace), médiée par le solvant, change radicalement la statistique de la chaîne: idéale en l'absence de volume exclu (exposant $\nu = 1/2$, équation 3.59), elle gonfle et constitue une marche aléatoire auto-évitante sous l'effet du volume exclu (exposant $\nu = 3/5$, par exemple en bon solvant, équation 3.78). Dans un fondu, la présence des autres chaînes modifie la situation; en fait, la conformation des chaînes est de nouveau idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (\text{fondu}) \quad (3.96)$$

Raisonnement de Flory

Cet effet, énoncé pour la première fois par Flory [29], peut se comprendre par l'argument qualitatif suivant. Dans un fondu, presque tout l'espace est occupé par les monomères des chaînes. La liberté d'orientation des monomères est donc fortement entravée. C'est

cette gêne qui est à l'origine de l'effet de volume exclu dans l'une de ses interprétations (figure 3.15, équation 3.64). Mais dans ce cas-là, la gêne était due à des monomères de la même chaîne. Dans le cas présent d'un fondu, un monomère M d'une chaîne A donnée, dont certaines de ses orientations possibles lui sont interdites par la présence d'un autre monomère (figure 3.19b), n'a aucune raison de se comporter différemment selon que le monomère importun appartient à sa propre chaîne A (interaction 1) ou à une autre chaîne B (interaction 2). Par conséquent, certes le choix d'une orientation est plus délicat que dans du solvant pur ou en l'absence de volume exclu (chaîne fantôme), mais la réduction du choix est isotrope, non biaisée, alors qu'elle l'était pour une chaîne unique (figure 3.19b). La marche aléatoire correspondant à la conformation de la chaîne en fondu est donc idéale, et le rayon de giration est donné par l'équation 3.96.

Champ auto-cohérent

Une autre manière (chapitre 2 de la référence [11]) d'obtenir ce résultat de la conformation gaussienne d'une chaîne en fondu s'appuie sur la méthode du champ auto-cohérent (paragraphe 3.1.4). Considérons (figure 3.20) une chaîne particulière (en blanc sur la figure) parmi d'autres (en noir) dans un fondu. Elle a un profil de concentration piqué autour de son centre de gravité (figure 3.20). Du fait de l'incompressibilité du fondu et des très faibles fluctuations de concentration totale qui en résultent, le profil de concentration de l'ensemble des autres chaînes présente une déplétion dans la région de la chaîne blanche.

Chaque monomère de la chaîne blanche subit donc l'effet d'un potentiel d'interaction; celui-ci, qui traduit la perte de liberté d'orientation au contact des autres monomères, est essentiellement proportionnel à la concentration en monomères (première ligne de l'équation 3.64). Le potentiel dû aux autres monomères de la chaîne blanche (figure 3.20) exerce donc une force sur le monomère considéré, dirigée vers l'extérieur du volume de la chaîne; c'est cette force qui était à l'origine du gonflement de la chaîne isolée (paragraphe 3.1.5). Quant au potentiel dû aux autres chaînes, il exerce au contraire une force vers l'intérieur, du fait de la déplétion dans le profil de concentration (figure 3.20). Ces deux forces sont opposées, en raison de la faiblesse des fluctuations de concentration totale. La force nette étant nulle, le monomère s'oriente de façon non biaisée: la chaîne est idéale (équation 3.96).

Calcul d'Edwards

Edwards a exposé en 1975 une approche plus rigoureuse de la statique d'une chaîne en fondu [30, 31]. Initialement, le potentiel $u_{\text{nu}}(r)$ d'interaction entre deux monomères est donné par le seul volume exclu. Dans une formulation continue, celui-ci s'écrit:

$$\frac{u_{\text{nu}}(r)}{kT} = v \cdot \delta(r), \quad (3.97)$$

où v est le paramètre de volume exclu (équation 3.75) et où δ est la distribution de Dirac. Le profil de concentration $c(r)$ présente des fluctuations spatiales autour de sa valeur moyenne c . En utilisant l'approximation gaussienne pour décrire ces fluctuations (Random Phase Approximation), Edwards a montré que le potentiel effectif de l'interaction entre

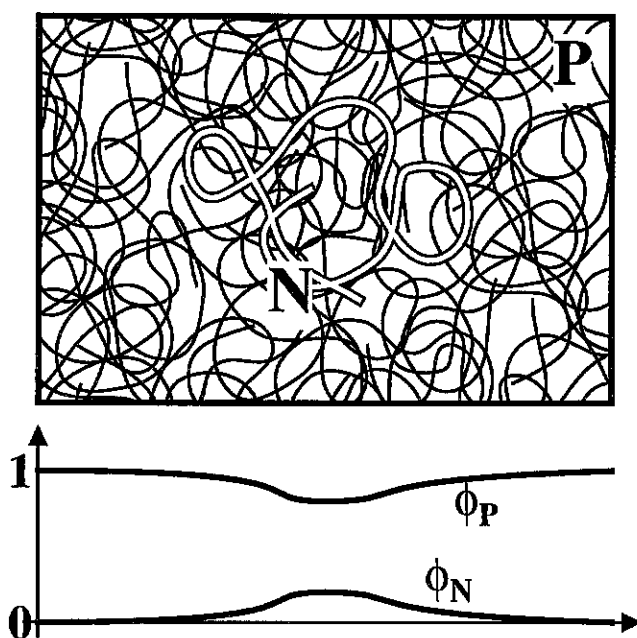


Figure 3.20: Chaîne en fondu, approche du champ auto-cohérent. Les monomères de la chaîne considérée (blanche) sont soumis à un potentiel. Celui-ci rend compte de la présence de la chaîne considérée et de celle des autres chaînes (noires) du fondu. La somme de ces deux composantes est uniforme: la force exercée sur les monomères est nulle et la chaîne est idéale.

Figure 3.20: Chain in a melt. Self-consistent field approach. The monomers of the chain under consideration (depicted as white) are subjected to a potential which takes into account both the presence of the white chain itself and that of the other (black) melt chains. The sum of both components is uniform: the overall force exerted on the monomers is zero and the chain conformation is ideal.

deux monomères avait la forme:

$$\frac{u(r)}{kT} = v \cdot \left[\delta(r) - \frac{\exp(-r/\xi)}{4\pi\xi^2 r} \right], \quad (3.98)$$

où ξ , la longueur d'écran d'Edwards, est donnée par:

$$\xi^{-2} = 12cva^{-2} \quad (3.99)$$

Il s'agit donc d'un potentiel répulsif très localisé (volume exclu exprimé par une distribution de Dirac, équation 3.97), auquel s'adjoint un potentiel (de Yukawa) attractif et de portée ξ qui, à grande distance, écrante exactement l'effet du potentiel répulsif. Du fait de cet écrantage du potentiel de volume exclu, la conformation d'une chaîne est idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \sqrt{1 + \frac{12v\xi}{\pi a^4}} \quad (\text{Edwards}) \quad (3.100)$$

A un facteur numérique près, on retrouve bien l'expression annoncée (équation 3.96). Le facteur numérique participe à la rigidification de la chaîne (au même titre que les contraintes conformationnelles internes); c'est donc l'un des éléments à l'origine de la longueur de persistance (paragraphe 3.2.3). Nous l'omettrons dans ce qui suit.

3.2.2 Une chaîne de longueur différente

Les trois méthodes présentées dans le paragraphe 3.2.1 ci-dessus montrent que dans un fondu monodisperse, les chaînes ont une statistique gaussienne: elles sont idéales. Nous étudions ici le cas d'une chaîne de longueur N dans un fondu de longueur P .

Tout d'abord, si la chaîne N est plus courte, il est clair que les mêmes arguments s'appliquent. Ainsi, par exemple, le potentiel effectif $u(r)$ (équation 3.98), agissant sur la chaîne N , détermine sa statistique gaussienne (avec le préfacteur de l'équation 3.100). Si l'on préfère, la conformation de la chaîne N doit être semblable à celle d'un brin de longueur N appartenant à une chaîne P du fondu; or, les chaînes P sont gaussiennes à toute échelle (équation 3.100). La chaîne N est donc idéale:

$$R_N = aN^{1/2} \quad (N \leq P) \quad (3.101)$$

Le cas d'une chaîne N plus longue est quelque peu différent. Les deux comportements limites sont en effet divergents. Pour $N = P$, la chaîne est idéale (paragraphe 3.2.1); pour $N \gg P$, on s'attend à ce que la chaîne N soit gonflée, comme par un bon solvant (ceci est vrai au moins dans la limite $P \rightarrow 1$ qui correspond au solvant athermal, équation 3.77). L'approche classique [29] consiste à écrire une énergie libre de type Flory-Huggins (équation 3.69) ²⁰:

$$\frac{F^{\text{site}}}{kT} \simeq \frac{\phi_P}{P} \ln \frac{\phi_P}{P} + \frac{\phi_N}{N} \ln \frac{\phi_N}{N} + A \quad (3.102)$$

²⁰Par rapport à la situation de l'équation 3.69, le solvant a été remplacé par les chaînes P ; la même méthode de décompte des conformations (équation 3.67 et 3.68) fait apparaître les facteurs $1/P$.

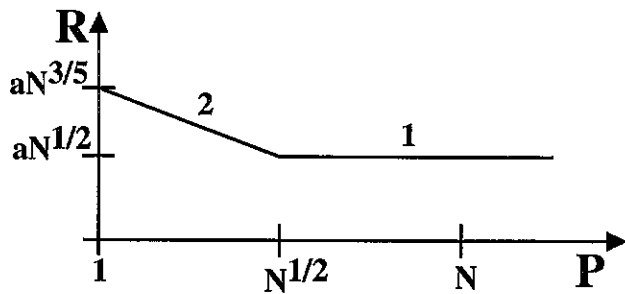


Figure 3.21: Chaîne N dans un fondu compatible de chaînes de longueur P différente. Si les chaînes du fondu sont très courtes (régime 2), la chaîne N est gonflée. Si les chaînes P sont plus longues (régime 1), la chaîne N est idéale.

Figure 3.21: N chain in a compatible melt whose length P is different. If melt chains are very small (regime 2), the N chain is swollen. If melt chains P are longer (regime 1), the N chain is ideal.

où A est linéaire en ϕ_N et en $\phi_P = 1 - \phi_N$. Comme dans le cas d'une chaîne en solvant (équation 3.70), on obtient par développement en ϕ_N :

$$\frac{F}{kT} \simeq \text{const} + \frac{1}{2P} \cdot \frac{N^2 a^3}{R^3} \quad (3.103)$$

En adjoignant le terme élastique et en omettant les facteurs numériques:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{R^2}{Na^2} + \frac{N^2 a^3}{PR^3} \quad (3.104)$$

Le rayon de giration qui minimise cette énergie libre est diminué par rapport à sa valeur en solvant athermal ($P = 1$, équation 3.65):

$$R \simeq aN^{3/5} P^{-1/5} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (3.105)$$

Dans un fondu de chaînes P plus longues, la chaîne N est idéale:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (P \geq N^{1/2}) \quad (3.106)$$

L'effet du gonflement ne se fait donc sentir que pour un fondu de chaînes P beaucoup plus courtes que la chaîne N . Ceci peut se comprendre à partir de l'énergie libre (équation 3.104): si la chaîne est idéale ($R = R_0 = aN^{1/2}$), l'énergie élastique (premier terme) vaut kT (un seul blob); le terme perturbatif de volume exclu

$$\zeta kT \equiv kT \cdot \frac{N^2 a^3}{PR_0^3} = kT \cdot \frac{N^{1/2}}{P} \quad (3.107)$$

n'est pertinent (il n'est de l'ordre de kT) que pour $P \leq N^{1/2}$. Ceci fournit donc la limite entre le régime idéal (équation 3.106) et le régime gonflé (équation 3.105). Ces deux régimes sont représentés sur la figure 3.21.

Une autre façon de montrer cette transition est de prendre en compte un terme Na^2/R^2 de confinement éventuel de la chaîne (équation 3.47) dans l'énergie libre (équation 3.104).

Raphaël, Fredrickson et Pincus [32] ont traité de manière plus précise la transition, en s'appuyant sur les calculs d'Edwards (paragraphe 3.1.4).

La chaîne gonflée ($N \geq P^2$, équation 3.105) a une structure que l'on peut décrire simplement. En effet, les portions suffisamment petites de la chaîne sont idéales (g monomères, $g \simeq P^2$). C'est ce qu'on appelle parfois le *blob thermique*:

$$\Lambda_{\text{th}} = ag^{1/2} = aP \quad (3.108)$$

La chaîne entière a en fait la conformation d'une marche auto-évitante de tels blobs thermiques:

$$R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5} = \Lambda_{\text{th}} \left(\frac{N}{P^2} \right)^{3/5} \quad (3.109)$$

Retenons donc qu'une chaîne N , plongée dans un fondu P chimiquement identique, est gaussienne en général (équation 3.106), entre autres s'il s'agit d'une chaîne du fondu ($N = P$, équation 3.101); mais que si la chaîne est beaucoup plus longue que celles du fondu, elle gonfle comme sous l'effet d'un bon solvant (équation 3.105). De Gennes a traité le cas plus général d'une longue chaîne dans une solution semi-diluée de chaînes courtes [33], que nous ne présentons pas ici.

3.2.3 Longueur de persistance

Dans l'ensemble de ce travail, à quelques exceptions près, nous avons choisi de ne pas tenir compte de la rigidité des chaînes, donc de n'envisager que des chaînes très flexibles (équation 3.28). Pour des chaînes réelles, une certaine rigidité au moins est présente. Celle-ci se traduit par une *longueur de persistance*, distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères (équation 3.23).

Nous renvoyons le lecteur au paragraphe 3.1.2 pour plus de détail. Signalons seulement qu'en plus des effets internes à la chaîne (angles de valence par exemple, équation 3.20), l'environnement peut également contribuer à rigidifier un peu la chaîne de manière indirecte, en rendant plus improbables certaines conformations. Ainsi, en fondu, la chaîne est un peu rigidifiée (préfacteur de l'équation 3.100).

Dans la pratique, l'évaluation de la longueur de persistance serait bien hasardeuse par la seule voie théorique; elle se fait de manière expérimentale. Lorsqu'on dispose d'un échantillon suffisamment monodisperse, dont on connaît la masse molaire moyenne, la longueur de persistance se déduit du rayon de giration (équation 3.25). Parmi les trois techniques évoquées au paragraphe 3.1.5 pour la détermination du rayon de giration, les neutrons sont les plus adaptés à l'étude des chaînes en fondu. En effet, il est nécessaire de réaliser un bon contraste entre certaines chaînes que l'on souhaite observer, et toutes les autres chaînes du fondu. Le contraste est obtenu par préparation de chaînes deutérées.

3.2.4 Interface entre deux fondus incompatibles

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la compatibilité entre deux fondus P et N . Lorsqu'ils sont mis en présence, deux tendances antagonistes interviennent.

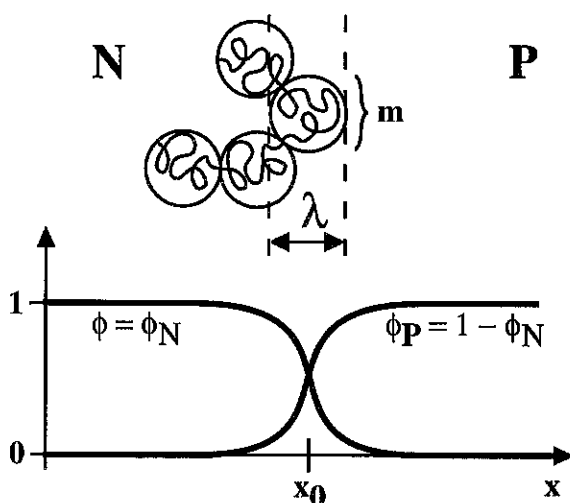


Figure 3.22: Interface entre deux fondus incompatibles. Le profil de fraction volumique de chaque fondu s'annule exponentiellement sur une distance λ . Conformation typique d'une chaîne. Les blobs situés dans l'interface ont une liberté d'orientation réduite.

Figure 3.22: Interface between two incompatible melts. The volume fraction profile of each melt is exponentially damped over a distance λ . A typical chain conformation is sketched. The blobs located in the interface have a reduced orientational freedom.

- La dissemblance chimique entre les deux types de molécules donne lieu à un coût enthalpique. Celui-ci est de l'ordre de $\chi \cdot kT$ par paire de monomères différents en contact. Il favorise la ségrégation du système en deux phases.
- L'entropie des chaînes des deux types s'oppose à la ségrégation ou, lorsqu'elle a eu lieu, élargit l'interface.

Ainsi, si les fondus (ou au moins l'un d'eux) sont constitués de chaînes suffisamment petites, l'effet de l'entropie l'emporte: les deux fondus sont miscibles en toutes proportions. Si, au contraire, les chaînes des deux fondus sont plus longues, deux phases apparaissent, et à l'interface, pour maximiser leur entropie de conformation, les chaînes font des incursions dans la phase défavorable; cet effet, en équilibre avec l'effet enthalpique (dissemblance chimique) qui a tendance à l'amincir, détermine l'épaisseur de l'interface (figure 3.22). Nous analysons maintenant ces effets plus en détail.

Ségrégation dans une approche de Flory-Huggins

Déterminons tout d'abord la condition de miscibilité des deux fondus N et P , lorsque leurs monomères respectifs ont un paramètre d'interaction de Flory égal à $\chi > 0$. De manière similaire au cas d'une seule chaîne (équation 3.73), on peut écrire une énergie libre de Flory-Huggins pour les deux fondus:

$$a^2 \cdot \frac{F}{kT} = \frac{\phi_N}{N} \cdot \ln \phi_N + \frac{\phi_P}{P} \cdot \ln \phi_P + \chi \phi_N \phi_P \quad (3.110)$$

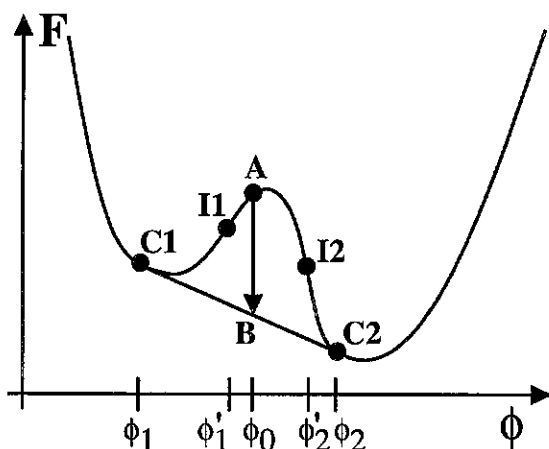


Figure 3.23: Mélange de deux constituants. Lorsque l'énergie libre F n'est pas une fonction convexe de la fraction volumique ϕ (de l'un des constituants), certains mélanges (A), de concentration ϕ_0 , ont tendance à démixer en deux phases de concentration ϕ_1 et ϕ_2 . Cette démixion est spontanée dans la zone concave (I_1I_2); elle s'effectue par nucléation dans le reste de la zone instable.

Figure 3.23: Two-component mixture. When the free energy F is no convex function of the volume fraction ϕ of one of the components, some mixtures (A) of concentration ϕ_0 tend to demix into two phases with concentrations ϕ_1 and ϕ_2 . Such a demixion occurs spontaneously in the concave zone (I_1I_2); it occurs through nucleation in the remainder of the unstable zone.

où ϕ_N et ϕ_P désignent la fraction volumique de l'une et l'autre espèces (avec la condition $\phi_N + \phi_P = 1$). La concentration $\phi = \phi_N$, par exemple, est prise comme champ moyen (indépendant de la position). La discussion de la stabilité est classique ²¹. Ainsi, la ségrégation intervient si l'énergie libre $F(\phi)$ n'est pas convexe (figure 3.23); un mélange homogène de concentration ϕ_0 (point A) abaisse en effet son énergie (point B) en se ségrégeant en deux phases de concentration ϕ_1 et ϕ_2 (figure 3.23). Cette ségrégation est spontanée lorsque la concentration initiale ϕ_0 est dans la région $\phi'_1\phi'_2$, où $F(\phi)$ est concave: les fluctuations sont alors amplifiées. Cette région est délimitée par la spinodale (figure 3.24), qui correspond aux points d'inflexion I_1 et I_2 de cette courbe:

$$0 \equiv \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \frac{1}{N\phi} + \frac{1}{P(1-\phi)} - 2\chi \quad (3.111)$$

En dehors du segment I_1I_2 , la courbe $F(\phi)$ est localement convexe et la ségrégation ne peut pas se faire par variation infinitésimale spontanée (amplification de fluctuations); elle n'a donc lieu que par nucléation dans les régions C_1I_1 et I_2C_2 . Et la courbe de coexistence (points C_1 et C_2) est donnée par la construction classique de la double tangente (figure 3.23).

Le point critique (figure 3.24) est le point commun de la spinodale et de la courbe de coexistence, point où χ prend sa valeur minimale χ_c sur la spinodale. En-dessous de χ_c , les deux espèces sont miscibles en toutes proportions. Au point critique, les points

²¹Voir par exemple la référence [11] au chapitre 4.

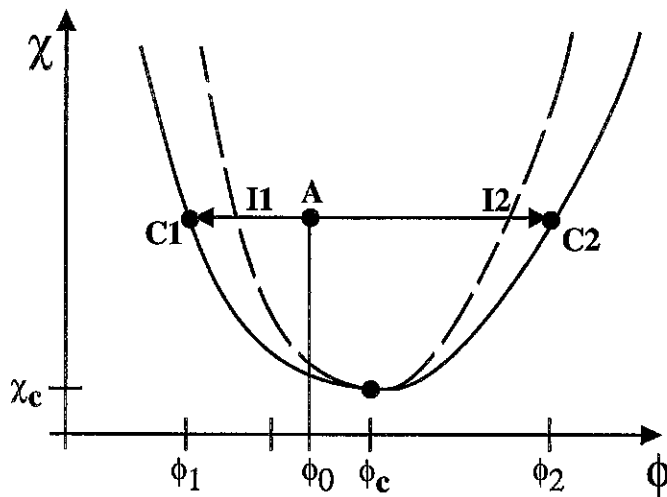


Figure 3.24: Diagramme d'état du mélange, en fonction du paramètre χ d'interaction de Flory. Si l'incompatibilité est faible ($\chi \leq \chi_c$), le mélange est stable en toutes proportions. Au-dessus de la spinodale (pointillés), le mélange démixe spontanément; entre les deux courbes, le mélange est métastable et démixe par nucléation. Dans tous les cas, les deux phases stables créées par démixion sont situées sur la courbe de coexistence (trait plein).

Figure 3.24: State diagram of the mixture, as a function of the Flory interaction parameter χ . For low incompatibilities ($\chi \leq \chi_c$), the mixture is stable in all proportions. Above the spinodal line (dashed curve), the mixture demixes spontaneously. In between the two curves, nucleation occurs in the metastable mixture. In all cases, the stable phases resulting from demixion correspond to points located on the coexistence curve (full line).

d'inflexion apparaissent; la dérivée troisième de $F(\phi)$ s'annule donc également:

$$0 \equiv \frac{\partial^3 F}{\partial \phi^3} = -\frac{1}{N\phi^2} + \frac{1}{P(1-\phi)^2} \quad (3.112)$$

A partir des équations 3.111 et 3.112, on obtient le paramètre de Flory et la composition du mélange au point critique:

$$\phi_{Nc} = \phi_c = \frac{P^{1/2}}{N^{1/2} + P^{1/2}} \quad (3.113)$$

$$\phi_{Pc} = \frac{N^{1/2}}{N^{1/2} + P^{1/2}} \quad (3.114)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N^{1/2}} + \frac{1}{P^{1/2}} \right)^2 \quad (3.115)$$

Pour la valeur de χ_c , on retiendra aussi la valeur asymptotique lorsque les poids moléculaires sont très différents:

$$\chi_c \simeq \frac{1}{\min(N, P)} \quad (3.116)$$

où l'on a omis un facteur numérique par rapport à l'équation 3.115.

L'allure de la courbe de coexistence et celle de la spinodale sont représentées sur la figure 3.24.

Ayant déterminé le point critique, nous connaissons l'essentiel des conditions de miscibilité ($\chi \leq \chi_c$), même si nous n'avons pas explicité la courbe de coexistence (double tangente) qui ne se résout pas analytiquement. Nous nous plaçons maintenant dans le cas où la ségrégation a lieu (chaînes N et P suffisamment longues pour que $\chi > \chi_c$):

$$\begin{cases} N > \chi^{-1} \\ P > \chi^{-1} \end{cases} \quad (3.117)$$

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéressons à l'extension de l'interface entre les deux fondus.

Largeur de l'interface: raisonnement simple

Lorsque le paramètre χ de Flory est supérieur à sa valeur critique χ_c , le mélange des deux fondus se sépare en deux phases. Pour simplifier, nous dirons que chacune des deux phases est constituée d'un fondu à l'état pur. A l'interface entre les deux phases, les chaînes de chaque fondu font des incursions dans l'autre fondu, de sorte que l'interface est adoucie: le profil de concentration varie progressivement. Dans les lignes qui suivent, nous déterminons la largeur de l'interface par un raisonnement simple, de deux manières. Nous reprenons largement les arguments présentés par de Gennes²² et par Helfand *et al* [35].

Supposons qu'une chaîne N (pour fixer les idées) fasse une incursion dans le fondu P . Soit m le nombre de monomères qui interviennent dans cette incursion. Le coût enthalpique correspondant est de l'ordre de $\chi \cdot kT$ par monomère, soit $m\chi kT$ pour l'incursion.

²²Voir par exemple la référence [34].

La conformation du brin de taille m n'est pas perturbée tant que ce coût énergétique ne dépasse pas kT . Au-delà, il est suffisant pour obliger la chaîne à rebrousser chemin. Il s'ensuit que la taille typique des incursions est donnée par $m\chi kT \simeq kT$, soit $m \simeq \chi^{-1}$. L'épaisseur λ_{NP} de l'interface entre les deux fondus est donc de l'ordre de:

$$\lambda_{NP} \simeq am^{1/2} \simeq a\chi^{-1/2} \quad (3.118)$$

Un autre raisonnement simple consiste à dire que les portions de chaîne N de taille m suffisamment petites sont miscibles dans le fondu P (et réciproquement). La taille critique m de ces portions de chaîne est donnée par $\chi_c(m, P) \equiv \chi$ (où χ_c est donné par l'équation 3.116), soit:

$$\chi = \chi_c(m, P) \simeq \frac{1}{m} \quad (3.119)$$

Ainsi, on retrouve $m = \chi^{-1}$ et l'expression 3.118 ci-dessus pour l'épaisseur λ_{NP} de l'interface.

Largeur de l'interface: approche à la Flory

Une autre approche consiste à considérer ces effets de manière collective en écrivant une énergie libre par unité de surface. L'interface constitue un coût entropique pour les chaînes, qui doivent rebrousser chemin dans leur fondu: leur choix conformationnel est réduit puisqu'elles perdent un degré d'orientation. L'énergie libre correspondante est de l'ordre de kT (discussion très éclairante de Silberberg [20] que nous évoquons plus haut, voir paragraphe 3.1.3). Dans le cas d'une interface franche (épaisseur $\lambda \approx a$), seuls les monomères situés exactement à l'interface ont un choix conformationnel réduit; l'énergie interfaciale correspondante vaut donc environ kT/a^2 (équation 3.51). Cette évaluation peut s'étendre au cas d'une interface plus étendue [21]: dans une interface d'épaisseur λ , la perte entropique se fait sentir sur environ $m = \lambda^2/a^2$ monomères pour chaque brin de chaîne (figure 3.22), puisque c'est à cette échelle que la chaîne rebrousse chemin. Dans l'épaisseur λ , ces brins (équation 3.53) sont au nombre de $\lambda/(ma^3)$. L'énergie libre conformationnelle due à la présence de l'interface est donc, comptée par unité de surface (équation 3.55):

$$F_{\text{conf}} = kT \cdot \frac{\lambda}{ma^3} = \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.120)$$

Nous verrons ci-dessous (équation 3.139) une autre justification de cette expression.

Quant à l'effet enthalpique de l'incompatibilité chimique, il est sensible dans la région où les concentrations des deux types de monomères sont du même ordre de grandeur, donc sur une épaisseur λ . Le coût enthalpique est alors de l'ordre de χkT par monomère:

$$F_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \frac{\lambda}{a^3} \quad (3.121)$$

L'épaisseur d'équilibre de l'interface entre les deux fondus s'obtient par minimisation de l'énergie libre totale

$$F = F_{\text{conf}} + F_{\text{chim}}, \quad (3.122)$$

ce qui donne $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$. On retrouve ainsi le résultat de l'équation 3.118.

Notons que l'on peut aussi retrouver le point de démixion (figure 3.24) en tenant compte de l'entropie de translation des chaînes des deux fondus. L'énergie libre de translation s'écrit en effet, à une constante additive près, $F_{\text{trans}} \simeq kT \int d^3r \{(\phi_N/N) \ln \phi_N + (\phi_P/P) \ln \phi_P\}$. Si l'on suppose que le profil de densité varie de 0 à 1 sur une distance de l'ordre λ , on obtient ²³:

$$\frac{F_{\text{trans}}}{kT} \simeq -\frac{\lambda}{Na^3} - \frac{\lambda}{Pa^3} \quad (3.123)$$

dans la géométrie d'une interface plane d'épaisseur λ . L'énergie libre totale

$$F(\lambda) = F_{\text{conf}}(\lambda) + F_{\text{chim}}(\lambda) + F_{\text{trans}}(\lambda) \quad (3.124)$$

a un minimum pour une valeur finie de λ seulement pour N et P supérieurs à χ^{-1} environ. La valeur de λ correspondante est toujours $\lambda \simeq a\chi^{-1/2}$ (équation 3.118). Pour N ou P de l'ordre de χ^{-1} , la taille des molécules les plus petites est de l'ordre de l'épaisseur de l'interface ($aN^{1/2}$ ou $aP^{1/2} \approx a\chi^{-1/2} = \lambda$). Au-delà, l'équation 3.124 fournit une épaisseur λ infinie: il n'y a plus d'interface, et les deux fondus sont miscibles.

Interface: profil de concentration

L'approche présentée ci-dessus fournit seulement la largeur de l'interface; elle peut être rendue plus précise et fournir un profil de concentration au voisinage de l'interface.

Le terme conformationnel F_{conf} (équation 3.120) peut en effet s'écrire de façon locale sous forme d'un terme dépendant du gradient de concentration:

$$f_{\text{conf}} = \frac{kT}{a^3} \frac{(a\nabla\phi)^2}{\phi(1-\phi)} \quad (3.125)$$

où $\phi = \phi_N = 1 - \phi_P$.

Elle est aussi une transcription locale de l'argument présenté plus haut pour aboutir à l'équation 3.120.

Il est possible de justifier simplement cette expression 3.125. Considérons d'abord l'un des deux fondus seulement (le fondu N pour fixer les idées). La fraction volumique est ϕ . Considérons un monomère A d'abscisse x_A , qui appartient à une chaîne N (figure 3.25). Parcourons la chaîne dans un sens donné. Le monomère B suivant est situé à une distance de l'ordre de a (équation 3.126). Si la concentration est uniforme, le monomère B a autant de chances de se situer d'un côté ou de l'autre du monomère A . En revanche, s'il y a un gradient de concentration, les probabilités sont inégales. La probabilité que l'abscisse x_B du point B soit supérieure à celle du point A est de l'ordre de:

$$p(x_B > x_A) \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{\phi(x_A + a)}{\phi(x_A)} \simeq \frac{1}{2} + \frac{a\partial_x\phi}{2\phi} \quad (3.126)$$

Et de même,

$$p(x_B < x_A) \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{\phi(x_A - a)}{\phi(x_A)} \simeq \frac{1}{2} - \frac{a\partial_x\phi}{2\phi} \quad (3.127)$$

²³Le profil précis n'a pas d'importance, du moins s'il atteint suffisamment rapidement ses valeurs limites; ainsi, un profil linéaire (peu réaliste) ou un profil en tangente hyperbolique (voir plus bas l'équation 3.137) fournissent tous deux le résultat de l'équation 3.123, à un facteur multiplicatif près.

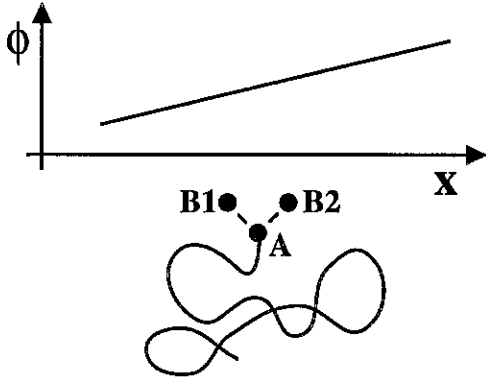


Figure 3.25: Interprétation de l'entropie conformationnelle locale (équation 3.128). Soit un monomère A d'une chaîne. Si le gradient de concentration en monomères est dirigé selon les x croissants, le monomère suivant B sur la chaîne a moins de chances de se trouver en $B1$ qu'en $B2$; ce choix réduit d'orientation pour le monomère A correspond à une perte d'entropie par rapport à un choix équiprobable ($k \ln 2$).

Figure 3.25: Interpretation of the local conformational entropy (equation 3.128). Consider a monomer A from a given chain. If the monomer concentration gradient is directed towards positive x , the next monomer B along the chain is more likely to be located in $B2$ than in $B1$. This reduced conformational freedom for monomer A corresponds to an entropy loss as compared to the equal-chance choice ($k \ln 2$).

Le choix d'orientation du monomère A , qui détermine la position du monomère B , correspond à l'entropie:

$$\begin{aligned} S &= -k\{p(x_B > x_A) \ln p(x_B > x_A) + p(x_B < x_A) \ln p(x_B < x_A)\} \\ &\simeq -\frac{k}{2} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 + k \ln 2 \end{aligned} \quad (3.128)$$

Si le monomère A est une extrémité, comme il n'a pas de successeur sur la chaîne, il n'a pas de choix d'orientation. Dans ce cas (qui apparaît en proportion $1/N$), son entropie est nulle (au lieu de valoir environ $k \ln 2$). En tenant compte de cet effet de bout de chaîne, l'entropie moyenne d'un monomère s'écrit donc:

$$S \simeq -\frac{k}{2} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 - \frac{1}{N} k \ln 2 + \text{const} \quad (3.129)$$

Remarquons que l'effet du gradient devient négligeable pour:

$$\left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 \simeq N^{-1} \quad (3.130)$$

La distance typique $\phi / \partial_x \phi$ de variation du profil de concentration doit donc être inférieure au rayon de giration des molécules:

$$\frac{\phi}{\partial_x \phi} \leq a N^{1/2} \quad (3.131)$$

Revenons à l'équation 3.129. Nous omettons le terme en $1/N$ mais conservons le critère 3.131 ci-dessus. La concentration en monomères de la chaîne N vaut ϕ/a^3 ; l'énergie libre correspondante, exprimée par unité de volume, s'écrit:

$$f_{\text{conf}}^{(N)} \simeq kT \frac{\phi}{a^3} \left(\frac{a \partial_x \phi}{\phi} \right)^2 \quad (3.132)$$

En additionnant la contribution des deux fondus, on obtient finalement:

$$\begin{aligned} f_{\text{conf}} &= f_{\text{conf}}^{(N)} + f_{\text{conf}}^{(P)} \\ &\simeq \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi} + \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x (1 - \phi))^2}{1 - \phi} \\ &= \frac{kT}{a^3} \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} \end{aligned} \quad (3.133)$$

en accord avec l'équation 3.125. Cette méthode permet donc de retrouver rapidement le terme de l'énergie libre dépendant du gradient de concentration.

Après avoir évalué le terme conformationnel, intéressons-nous au terme enthalpique. Il s'écrit localement, dans une approche de Flory-Huggins:

$$f_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \frac{1}{a^3} \phi(1 - \phi) \quad (3.134)$$

Pour minimiser l'énergie libre totale

$$F = \int dx \{f_{\text{conf}} + f_{\text{chim}}\} = kT \int \frac{dx}{a^3} \left\{ \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} + \chi \phi(1 - \phi) \right\}, \quad (3.135)$$

écrite pour une interface plane (x est la direction perpendiculaire à l'interface (figure 3.22) et F a la dimension d'une énergie interfaciale), on résoud l'équation d'Euler-Lagrange:

$$0 = (a^2 \partial_x^2 \phi) + (\phi - 1/2) \cdot \left\{ \frac{(a \partial_x \phi)^2}{\phi(1 - \phi)} + \chi \phi(1 - \phi) \right\} \quad (3.136)$$

On obtient ainsi le profil $\phi(x)$ de la fraction volumique:

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left[\frac{x - x_0}{\lambda} \right] \right) \quad (3.137)$$

où x_0 est la position de l'interface et où l'épaisseur λ de l'interface est donnée par l'équation 3.118:

$$\lambda \simeq a \chi^{-1/2} \quad (3.138)$$

Cette valeur étant inférieure au rayon de giration des molécules de fondu N et P (équation 3.117), l'expression de l'énergie de confinement (équation 3.133) que nous avons utilisée est correcte (voir le critère 3.131). Remarquons que l'énergie libre totale (équation 3.135) vaut alors:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{1}{\lambda a} + \frac{\chi \lambda}{a^3}, \quad (3.139)$$

et coïncide ainsi avec l'expression de l'énergie libre de Flory (équation 3.120 et 3.121).

Cette approche plus précise donne donc accès au profil de concentration au voisinage de l'interface. La principale caractéristique (épaisseur λ) est cependant fournie par des approches simples, présentées plus haut.

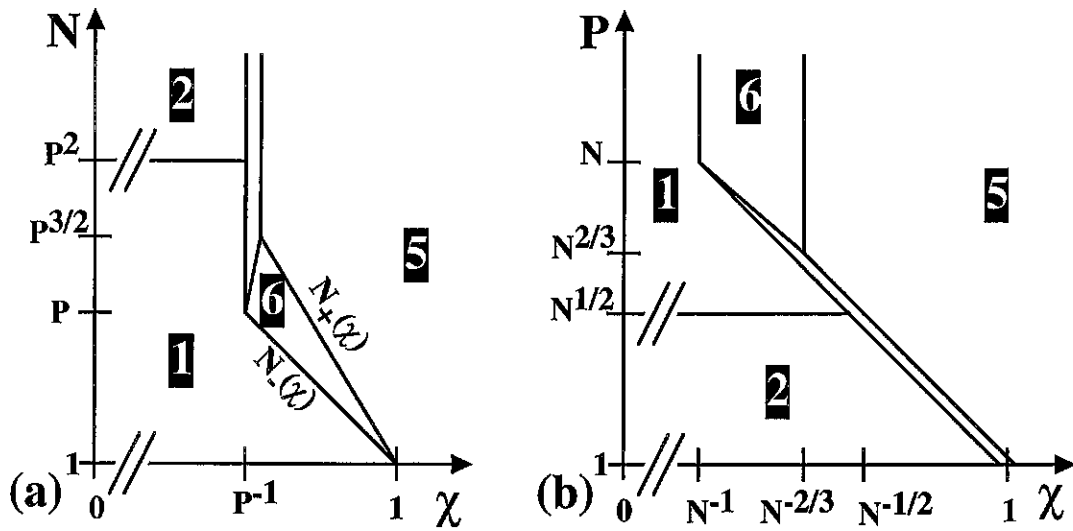


Figure 3.26: Diagramme d'état d'une chaîne N unique dans un fondu P en fonction du degré d'incompatibilité (paramètre χ de Flory). La longueur des chaînes P (a) ou de la chaîne N (b) est fixée. Régimes: 1 idéal ($R \simeq aN^{1/2}$), 2 gonflé ($R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5}$), 5 effondré ($R \simeq aN^{1/3}$). Régime 6: incompatibilité marginale ($R \simeq a\chi^{-1/2}$). La ligne double indique une variation rapide de la valeur du rayon de giration.

Figure 3.26: State diagramme of a unique chain N in a melt P , as a function of incompatibility (characterized by the Flory parameter χ). The length of melt chains P (a) or of the N chain (b) is fixed. Regimes: 1 ideal ($R \simeq aN^{1/2}$), 2 swollen ($R \simeq aN^{3/5}P^{-1/5}$), 5 collapsed ($R \simeq aN^{1/3}$). Regime 6: marginal incompatibility ($R \simeq a\chi^{-1/2}$). The double line indicates a quick variation of the radius of gyration.

3.2.5 Une chaîne de nature chimique différente

Nous avons présenté, au paragraphe 3.2.4, l'effet d'une dissemblance chimique entre deux fondus. Nous étudions maintenant le cas d'une chaîne unique N plongée dans un fondu P différent [5] (paramètre de Flory $\chi > 0$). Nous envisageons successivement les différents régimes (figure 3.26).

Fondu de chaînes courtes

Lorsque les chaînes P du fondu sont courtes, l'effet enthalpique est sans conséquence (voir l'expression de χ_c , équation 3.116). Cette situation est caractérisée par:

$$P < \chi^{-1} \quad (3.140)$$

La statique de la chaîne N dans ce régime est essentiellement indépendante de la différence chimique. C'est donc celle qui a été décrite au paragraphe 3.2.2: la chaîne est gaussienne ($R = aN^{1/2}$, équation 3.106, régime 1 de la figure 3.26 ou de la figure 3.21) si sa longueur est modérée ($N < P^2$); elle est partiellement gonflée ($R = aN^{3/5}P^{-1/5}$, équation 3.105, régime 2 de la figure 3.26 ou de la figure 3.21) si elle est suffisamment longue ($N > P^2$).

Dans ce qui suit, nous considérons au contraire un fondu de chaînes longues:

$$P > \chi^{-1} \quad (3.141)$$

La conformation de la chaîne N ne dépend alors plus de l'indice de polymérisation P des chaînes du fondu: on est dans la limite du fondu de chaînes longues.

Une chaîne N courte

Dans un fondu de longues chaînes P (équation 3.141), considérons une chaîne N de faible masse:

$$N < \chi^{-1} \equiv N_-(\chi) \quad (3.142)$$

Dans cette situation, la composante enthalpique est de faible importance pour la chaîne N . En effet, un fondu de ce poids moléculaire est miscible en toutes proportions avec le fondu P car $\chi < \chi_c$ (équation 3.116). *A fortiori*, une chaîne N unique n'est pas perturbée. Si l'on préfère, l'effet enthalpique, d'ordre χkT par monomère, soit $N\chi kT$ pour la molécule, ne dépasse pas le niveau des fluctuations thermiques kT (du fait de la condition 3.142 ci-dessus) et ne perturbe donc pas la statistique de la chaîne.

Par conséquent, la chaîne est gaussienne (régime 1 de la figure 3.26):

$$R = aN^{1/2} \quad (N \leq N_-(\chi)) \quad (3.143)$$

En particulier, à la limite où la composante enthalpique devient importante, le rayon de giration s'écrit:

$$R = aN_-(\chi)^{1/2} = a\chi^{-1/2} \quad (N = N_-(\chi)) \quad (3.144)$$

Une chaîne N longue

A l'inverse, pour une chaîne comportant un très grand nombre de monomères, l'effet enthalpique est globalement prépondérant; il vainc même le coût de confinement de la chaîne. Celle-ci est donc dense (régime 5 de la figure 3.26).

Un bref argument suffit pour l'indiquer. Si la chaîne n'était pas effondrée en un globule dense, c'est-à-dire si l'on avait $R > aN^{1/3}$, la fraction volumique $\phi_0 \simeq Na^3/R^3$ serait inférieure à l'unité (figure 3.27a). Le coût enthalpique (dernier terme de l'équation 3.110) serait donc de l'ordre de:

$$\begin{aligned} F_{\text{chim}}^1(R > aN^{1/3}) &\simeq \int \int \int \chi \phi (1 - \phi) d^3r / a^3 \\ &\simeq \frac{R^3}{a^3} \phi_0 (1 - \phi_0) \\ &\simeq N\chi kT - \frac{N^2 a^3 \chi kT}{R^3} \\ &\simeq N\chi kT \end{aligned} \quad (3.145)$$

De même, le coût du confinement s'écrit (équation 3.47):

$$F_{\text{conf}}^1(R \geq aN^{1/3}) = \frac{Na^2}{R^2} \leq N^{1/3} \quad (3.146)$$

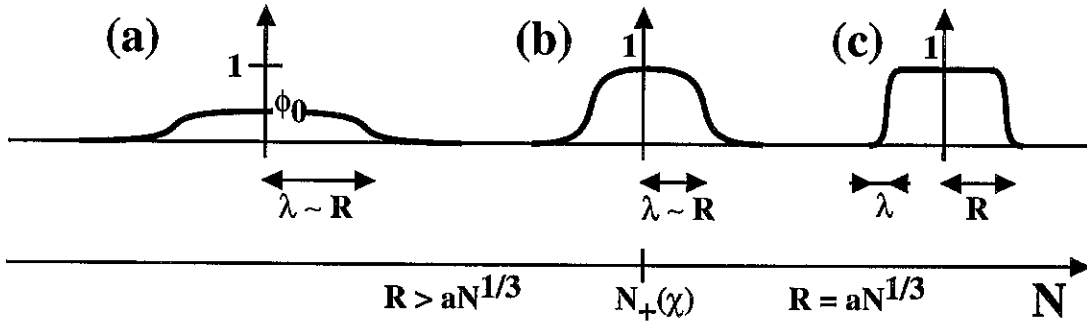


Figure 3.27: Différents profils de densité de la chaîne N . On a indiqué la fraction volumique maximale ϕ_0 , le rayon de gyration R , la longueur de variation λ du profil de densité. (a) Pour $N < N_+(\chi)$, chaîne diffuse: $\lambda \simeq R$, $\phi_0 < 1$. (b) Pour $N \simeq N_+(\chi)$, situation intermédiaire. (c) Pour $N > N_+(\chi)$, chaîne dense: $\phi_0 = 1$, $\lambda < R$.

Figure 3.27: Different density profiles for chain N , with indication of the maximum volume fraction ϕ_0 , of the radius of gyration R and of the typical variation length λ of the density profile. (a) For $N < N_+(\chi)$, diffuse chain: $\lambda \simeq R$, $\phi_0 < 1$. (b) For $N \simeq N_+(\chi)$, intermediate situation. (c) For $N > N_+(\chi)$, dense chain: $\phi_0 = 1$, $\lambda < R$.

Ainsi, pour une chaîne longue, c'est-à-dire pour:

$$N \geq N_+(\chi) \equiv \chi^{-3/2}, \quad (3.147)$$

le coût enthalpique (équation 3.145 ci-dessus) l'emporte sur le coût du confinement (équation 3.146) et la chaîne est effondrée sur elle-même:

$$R = aN^{1/3} \quad (N \geq N_+(\chi)) \quad (3.148)$$

Cet argument montre que la chaîne est globalement dense, mais n'indique pas sa structure, notamment à l'interface avec le fondu.

L'interface est en réalité étendue sur une épaisseur

$$\lambda = a\chi^{-1/2} \quad (3.149)$$

comme celle entre deux fondus (équation 3.118). Ici en effet, le terme enthalpique et le terme conformationnel ²⁴ de l'énergie libre sont des termes de surface (équation 3.121 et 3.120) intégrés sur la surface ($\simeq R^2$) du globule:

$$F_{\text{chim}}^1(R = aN^{1/3}) \simeq R^2 \cdot \chi kT \frac{\lambda}{a^3} \quad (3.150)$$

$$F_{\text{conf}}^1(R = aN^{1/3}) = R^2 \cdot \frac{kT}{\lambda a} \quad (3.151)$$

L'épaisseur de l'interface entre le globule et le fondu minimise l'énergie libre totale $F^1 = F_{\text{chim}}^1 + F_{\text{conf}}^1$. Elle est donc donnée par l'équation 3.149 ci-dessus.

²⁴L'expression 3.146 était valable pour $R > aN^{1/3}$; la concentration varie alors de manière significative dans tout le globule (figure 3.27a). Ici, elle ne varie que sur une épaisseur λ (figure 3.27c); l'expression correcte est donc l'équation 3.151.

A la limite $N \simeq N_+(\chi)$, l'interface envahit donc tout le globule:

$$\lambda \simeq a\chi^{-1/2} \simeq aN^{1/3} \simeq R \quad (N \simeq N_+(\chi)) \quad (3.152)$$

Le profil de concentration diminue donc progressivement depuis le centre du globule, où la fraction volumique est voisine de l'unité (figure 3.27b).

Régime d'incompatibilité marginale

Dans les mêmes conditions thermodynamiques, une chaîne plus longue a un rayon de giration au moins égal à celui d'une chaîne plus courte. Considérons donc une chaîne N de longueur intermédiaire ($N_-(\chi) \leq N \leq N_+(\chi)$), toujours dans un fondu de chaînes P suffisamment longues (équation 3.141). Son rayon de giration est:

- au moins égal au rayon de giration d'une chaîne de longueur $N_-(\chi)$ puisque $N \geq N_-(\chi)$,
- et au plus égal à celui d'une chaîne de longueur $N_+(\chi)$ puisque $N \leq N_+(\chi)$.

Ces deux rayons de giration $R(N_-)$ et $R(N_+)$ étant égaux (équation 3.144 et 3.152), le rayon de giration d'une telle chaîne de longueur intermédiaire est également donné par:

$$R = a\chi^{-1/2} \quad (N_-(\chi) \leq N \leq N_+(\chi)) \quad (3.153)$$

Notons que l'extension de la chaîne, dans ce régime, ne dépend que du paramètre d'interaction χ et qu'elle est indépendante de son degré de polymérisation N (régime 6 de la figure 3.26). Nous l'appelons régime d'*incompatibilité marginale*.

Energie de Flory

Dans la présentation qui précède de la chaîne N en fondu P incompatible, nous avons étudié chaque régime séparément, sans introduire une énergie libre dont on aurait pu déduire tous les régimes. En fait, on peut écrire une énergie libre de type Flory:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 \\ &= \frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} + N\chi - \frac{\chi N^2 a^3}{R^3} + \frac{N^2 a^3}{2PR^3} + \frac{N^3 a^6}{6PR^6} \end{aligned} \quad (3.154)$$

Les différents termes sont:

- un terme élastique A_1 (équation 3.40) qui intervient lorsque la chaîne gonfle;
- un terme A_2 de confinement (équation 3.47);
- deux termes enthalpiques qui proviennent de la sommation de l'expression $\chi\phi(1-\phi)$ (équation 3.73): A_3 est constant et donne une indication de l'ampleur de l'effet enthalpique, et A_4 rend compte de la diminution du nombre de contacts entre les monomères de la chaîne et ceux du fondu lorsque celle-ci est confinée et que sa concentration moyenne augmente;

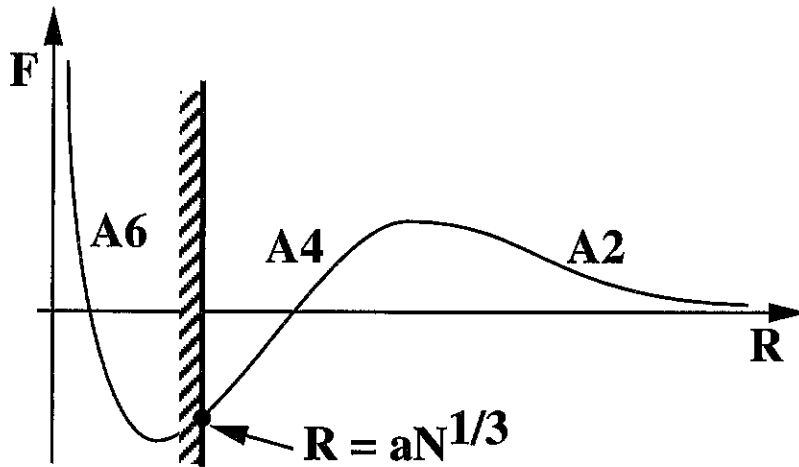


Figure 3.28: En régime de forte incompatibilité ($\chi \geq P^{-1}$) et pour une longue chaîne ($N > N_+(\chi)$), l'énergie libre de Flory indique que le rayon de gyration de la chaîne N devient minimal ($R \simeq aN^{1/3}$) et que le terme dominant A_4 est un terme enthalpique.

Figure 3.28: In the strong incompatibility regime ($\chi \geq P^{-1}$) and for a long chain ($N > N_+(\chi)$), the Flory free energy indicates that the radius of gyration of the N chain has the minimum value $R \simeq aN^{1/3}$ and that the dominant term A_4 is enthalpic.

- enfin, deux termes de volume exclu (deux corps A_5 , équation 3.70, et trois corps A_6 , équation 3.80).

Tous ces termes résultent d'une approche en champ moyen (paragraphe 3.1.4, le champ est la concentration moyenne); ils sont donc valables lorsque le profil de concentration varie de manière modérée (figure 3.27a), c'est-à-dire lorsque le gradient de concentration ne dépasse pas:

$$|\nabla\phi| \leq \frac{\phi_0}{R}, \quad (3.155)$$

où R est le rayon de gyration et où ϕ_0 est la concentration moyenne dans le volume R^3 de la chaîne.

Cette énergie libre fournit les régimes 1 et 2 de la figure 3.26 (chaîne idéale ou gonflée), puisque seuls les termes A_1 , A_2 et A_5 interviennent (paragraphe 3.2.2). Elle fournit aussi le régime 5 (chaîne totalement effondrée). En effet, pour $\chi \geq P^{-1}$ et $N > N_+(\chi) = \chi^{-3/2}$, l'énergie libre (figure 3.28) conduit à un rayon minimal (le rayon dense $R \simeq aN^{1/3}$, équation 3.148). Dans ce cas, le profil de densité est celui de la figure 3.27c, et la méthode du champ moyen n'est plus pertinente; il faut donc écrire une énergie libre correspondant à la surface du globule (équation 3.150 et 3.151).

Notons enfin que l'énergie libre ci-dessus (équation 3.154) ne permet pas d'obtenir le régime 6 (incompatibilité marginale, $R = a\chi^{-1/2}$) par minimisation. Il semble donc que la méthode comparative présentée ci-dessus (équation 3.153) soit la seule à même de prédire l'existence de ce régime, si l'on se restreint aux méthodes de lois d'échelle. L'étude par d'autres méthodes n'a pas été menée.

Test expérimental

Le nouveau régime pourrait être testé par les méthodes classiques en déterminant le rayon de giration des chaînes N en solution diluée (paragraphe 3.1.6). L'avantage de la situation étudiée ci-dessus dans ce paragraphe 3.2.5, est qu'il peut y avoir naturellement du contraste (puisque les chaînes observées sont de nature chimique différente du fondu environnant). Il pourrait donc s'avérer inutile de recourir à des composés deutérés si l'on utilise les neutrons. Cependant, l'utilisation de composés deutérés pourrait être la seule façon d'obtenir des paramètres d'interaction suffisamment faibles pour que le régime soit réellement observable (c'est-à-dire en tant que tel et non comme une transition entre le régime idéal et le régime effondré). A titre d'exemple, Bates et Wignall [36] ont montré que le paramètre de Flory d'un mélange de polystyrènes hydrogéné et deutéré est voisin de:

$$\chi_{PS} = \frac{0,20 \pm 0,01}{T} - (2,9 \pm 0,4)10^{-4} \quad (3.156)$$

Pour une température voisine de 500K, le paramètre χ est de l'ordre de 10^{-4} . S'il est possible d'utiliser des chaînes suffisamment longues, le régime devrait donc être observable.

Conclusion

Le comportement d'une chaîne N dans un fondu P de nature chimique différente peut donc être de plusieurs types:

- Si les chaînes P du fondu sont suffisamment courtes, la chaîne N est insensible à la différence chimique. Elle est donc gaussienne si elle n'est pas trop longue ($N < P^2$, régime 1 de la figure 3.26). Au-delà, elle est gonflée par le fondu (paragraphe 3.2.2, régime 2 de la figure 3.26).
- Si les chaînes du fondu sont longues, la conformation de la chaîne N dépend de sa taille. Ainsi, si elle est courte, elle est là aussi insensible à la différence chimique; elle est donc gaussienne (régime 1 de la figure 3.26, $\chi > P^{-1}$, $N < \chi^{-1}$).
- Si la chaîne N est très longue, elle forme un globule effondré, car l'effet enthalpique de la différence chimique l'emporte sur l'effet entropique du confinement (paragraphe 3.1.3), pourtant défavorable. Le globule présente cependant une interface avec le fondu, d'extension finie, analogue à celle entre deux fondus (paragraphe 3.2.4).
- Un régime d'*incompatibilité marginale* apparaît pour une chaîne N de longueur modérée [5]: le rayon de giration de la chaîne N est alors indépendant de sa longueur (régime 6 de la figure 3.26).

Ce nouveau régime d'*incompatibilité marginale* a un équivalent pour la statique d'une brosse polymère ou d'une étoile en présence d'un fondu de nature chimique différente; nous l'étudierons au paragraphe 4.3.3.

3.3 Dynamique de chaînes non-enchevêtrées

Nous présentons maintenant quelques aspects de la dynamique des chaînes. Celle-ci comprend les mouvements globaux de la chaîne (mouvement du centre de gravité: il s'agit de la *diffusion* de la chaîne), et les mouvements internes des monomères par rapport au centre de gravité de la chaîne (il s'agit de la *relaxation*).

Nous nous restreignons ici à la diffusion des chaînes. Nous considérons successivement la diffusion d'une chaîne en solvant (paragraphe 3.3.1), celle d'une chaîne dans un fondu (paragraphe 3.3.2) et la viscosité résultante d'un fondu (paragraphe 3.3.3). Lorsqu'il s'agit d'un fondu, nous supposons pour l'instant que les chaînes sont courtes et donc non-enchevêtrées (les effets d'enchevêtrement seront traités à la section 3.4).

3.3.1 Dynamique d'une chaîne en solvant

L'ingrédient élémentaire de la dynamique d'une chaîne est le coefficient de friction ζ_0 d'un monomère avec le solvant environnant. La dynamique résultante de la chaîne a été l'objet de nombreux travaux ²⁵. En particulier, Zimm a calculé tout un spectre de modes de relaxation, à partir de l'élasticité de la chaîne, de la friction élémentaire et des interactions hydrodynamiques. Nous ne nous intéressons ici qu'à la dynamique globale de la chaîne (diffusion), et non pas à sa dynamique locale (relaxation).

Le mécanisme de diffusion pertinent dans le cas d'une chaîne polymère en solvant est le plus lent des modes de relaxation calculés par Zimm. Si l'on tire la chaîne dans le solvant, la force exercée s'écrit:

$$F_{\text{Stokes}}(V) = \eta R V \quad (3.157)$$

où $\eta \simeq \zeta_0/a$ est la viscosité du solvant. Cette formule, à un facteur numérique près, est la force de friction (formule de Stokes $6\pi\eta R$) exercée par un liquide de viscosité η sur une sphère de rayon R , avec une condition de non glissement à la paroi. C'est pourquoi nous appellerons ce régime de friction *régime de Stokes*, par la suite.

Le coefficient de friction correspondant s'écrit:

$$\zeta_{\text{Stokes}}(N) = \frac{R}{a} \zeta_0 = N^\nu \zeta_0 \quad (3.158)$$

A partir du coefficient de friction, la relation d'Einstein fournit la constante de diffusion de la chaîne:

$$D_{\text{Stokes}}(N) = \frac{kT}{\zeta_{\text{Stokes}}(N)} = \frac{D_0}{N^\nu} \quad (3.159)$$

où $D_0 = kT/\zeta_0$ est la constante de diffusion d'un monomère seul.

Ces quelques formules permettent de décrire la dynamique d'ensemble (diffusion) d'une chaîne en solvant.

²⁵Voir par exemple la revue qui en est faite au chapitre VI de la référence [11].

3.3.2 Dynamique d'une chaîne en fondu non enchevêtré

Nous rappelons quelques résultats sur la dynamique des chaînes en fondu non-enchevêtré (longueur des chaînes inférieure à la masse d'enchevêtrement N_e): dynamique d'une chaîne en fondu dans ce paragraphe, et viscosité d'un fondu au paragraphe 3.3.3 suivant. Nous présentons ici le modèle particulièrement simple de la *dynamique de Rouse* (voir par exemple la référence [11]). Cette description est assez bien vérifiée dans un fondu de masse moléculaire modérée. Nous en faisons ici une présentation brève.

Soit ζ_0 le coefficient de friction d'un monomère avec son environnement (monomères des chaînes voisines). Nous postulons simplement que le coefficient de friction est additif, donc que le coefficient de friction global de la chaîne est proportionnel au nombre de monomères:

$$\zeta_{\text{Rouse}}(N) = N \cdot \zeta_0 \quad (3.160)$$

Cette expression diffère notablement de celle de Stokes pour une chaîne en solvant (équation 3.158). Nous indiquons plus loin (paragraphe 5.4.3) comment s'effectue la transition entre ces deux mécanismes lorsqu'on passe d'un solvant athermal (c'est-à-dire un fondu de longueur $P = 1$) à un fondu plus long.

A partir du coefficient de friction ci-dessus, la relation d'Einstein fournit la constante de diffusion de la chaîne:

$$D_{\text{Rouse}}(N) = \frac{kT}{\zeta_{\text{Rouse}}(N)} = \frac{D_0}{N} \quad (3.161)$$

où $D_0 = kT/\zeta_0$ est la constante de diffusion d'un monomère seul. Le temps caractéristique

$$T_{\text{Rouse}}(N) = \frac{R_0^2}{D_{\text{Rouse}}(N)} = N^2 \cdot \tau_0 \quad (3.162)$$

(où $\tau_0 = a^2\zeta_0/kT$ est un temps microscopique correspondant à un mouvement élémentaire du monomère) est appelé *temps de Rouse*: c'est le temps mis par la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration; c'est donc aussi le temps de relaxation de la conformation de la chaîne, puisque les différentes parties de celle-ci, en se déplaçant d'environ un rayon de giration, ont pu échanger leur position.

Si la chaîne considérée est tirée à travers un fondu à la vitesse V , la force de friction est donnée par:

$$F_{\text{Rouse}}(V) = \zeta V = N\zeta_0 V \quad (3.163)$$

Ces considérations ne sont valables que pour un fondu non enchevêtré (masse moléculaire modérée, $N \leq N_e$). La dynamique des chaînes dans un fondu enchevêtré est traitée dans la section 3.4.

3.3.3 Viscosité d'un fondu non enchevêtré

Comme nous allons le montrer par un raisonnement simple, l'expression de la friction de Rouse pour une chaîne dans un fondu non-enchevêtré (équation 3.160) permet de déduire la variation linéaire de la viscosité en fonction du poids moléculaire dans ce régime (paragraphe 2.1.2):

$$\eta_N \propto N \quad (3.164)$$

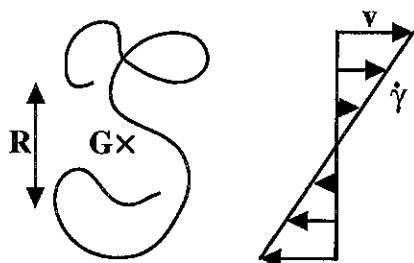


Figure 3.29: Champ de vitesse subi par une chaîne en fondu sous cisaillement. La vitesse typique v du fluide au contact de ses monomères est donnée par le produit de son rayon de giration R et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (équation 3.165).

Figure 3.29: Velocity field acting on a chain in a sheared melt. The typical velocity v of the fluid that is in contact with the chain monomers is the product of the radius of gyration R and the shear rate $\dot{\gamma}$ (equation 3.165).

La figure 3.29 représente une chaîne N dans le fondu, ainsi que le profil de vitesse auquel elle est soumise (la vitesse de son centre de gravité G est prise nulle). Chacune des chaînes avec lesquelles elle est en contact a son centre de gravité situé à une altitude z de l'ordre de son rayon de giration R , positive ou négative, par rapport à G . Chacune de ces chaînes est donc animée d'une vitesse horizontale, vers la droite ou vers la gauche, de l'ordre de:

$$v \simeq R\dot{\gamma} \quad (3.165)$$

où $\dot{\gamma}$ désigne le taux de cisaillement. Cette vitesse v est donc la vitesse typique des monomères qui sont au contact de ceux de la chaîne N considérée. A un facteur géométrique près ²⁶, la dissipation est donc celle due à la friction de Rouse (équation 3.160) d'une chaîne N plongée dans un fondu animé d'une vitesse v donnée par l'équation 3.165:

$$T\dot{S}_{\text{chaîne}} = v \cdot N\zeta_0 v = N\zeta_0(R\dot{\gamma})^2 = N^2 a^2 \zeta_0 \dot{\gamma}^2 \quad (3.166)$$

Le volume occupé par les N monomères d'une chaîne est Na^3 . Dans le fondu, le nombre de chaînes par unité de volume est donc $1/Na^3$. La dissipation par unité de volume s'écrit donc:

$$T\dot{S} = \frac{1}{Na^3} \cdot N\zeta_0(R\dot{\gamma})^2 = N \frac{\zeta_0}{a} \dot{\gamma}^2 \quad (3.167)$$

Par ailleurs, la dissipation est liée à la viscosité et au taux de cisaillement par la relation classique:

$$T\dot{S} = \eta_N \dot{\gamma}^2 \quad (3.168)$$

La viscosité du fondu de chaînes N est donc donnée, en fonction de la viscosité $\eta_0 = \zeta_0/a$ d'un liquide de monomères, par l'expression:

$$\eta_N = N\eta_0, \quad (3.169)$$

ce qui démontre la proportionnalité (équation 3.164) indiquée au paragraphe 2.1.2.

²⁶Il s'agit ici d'un écoulement de cisaillement et non d'un champ de vitesse homogène. On peut donc considérer que la vitesse moyenne est réduite d'un facteur 2, et la dissipation d'un facteur 3. Nous négligeons ici ces facteurs.

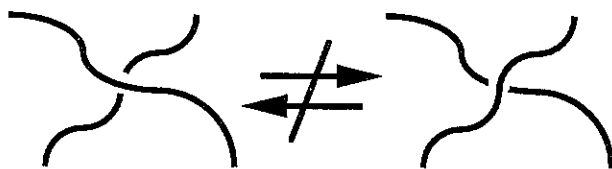


Figure 3.30: Deux brins de chaîne polymère ne peuvent se traverser. Cette propriété est au fondement des effets d'enchevêtrement entre chaînes.

Figure 3.30: Two polymer strands cannot cross. This property is the basis for chain entanglement properties.

3.4 Effets d'enchevêtrement

Dans cette section, nous étudions les propriétés collectives des chaînes qui sont dues aux enchevêtrements. Comme tous les objets filiformes, les chaînes polymères sont en effet sujettes à des enchevêtrements. Mais les polymères sont de dimension suffisamment petite pour que l'agitation thermique joue un rôle très important. Leurs propriétés d'enchevêtrement sont donc plus riches que celles des objets macroscopiques usuels.

3.4.1 Deux types d'enchevêtrements

Les chaînes polymères sont formées de liaisons covalentes; leur intégrité est donc conservée sur de longues périodes dans les conditions usuelles. En particulier, deux chaînes ne peuvent se traverser mutuellement ²⁷ (figure 3.30). Cette propriété est le fondement des effets d'enchevêtrement.

Deux types d'enchevêtrements existent pour les chaînes polymères. Les uns, permanents, sont présents dans les élastomères (ou les gels) et dans les polymères en anneau, où la topologie est figée dans une conformation qui dépend de l'histoire de l'échantillon. Ces enchevêtrements permanents (que nous nommons ici *enchevêtrements distants*, la raison de cette dénomination apparaîtra plus loin) sont semblables à ceux des objets macroscopiques filiformes.

Les autres enchevêtrements, transitoires, sont une conséquence de l'agitation thermique; ils sont présents dans tous les milieux concentrés de chaînes suffisamment longues (y compris dans les élastomères ou les polymères en anneau). Ces enchevêtrements transitoires peuvent être qualifiés de *locaux*, comme nous l'expliquons plus loin. Nous présentons maintenant en détail ces deux types d'enchevêtrement.

Enchevêtrements distants

Le premier type d'enchevêtrements nous est rendu concret par la notion courante de nœuds et par divers casse-tête proposés par les marchands de jeux, constitués par exemple de

²⁷D'autres systèmes, en particulier les solutions de micelles cylindriques de grande longueur, présentent des analogies avec un fondu: il s'agit également de longs objets flexibles occupant tout l'espace. Mais dans ce cas-là, la topologie des objets n'est pas strictement fixée: les micelles peuvent se sectionner, fusionner, se traverser, etc...

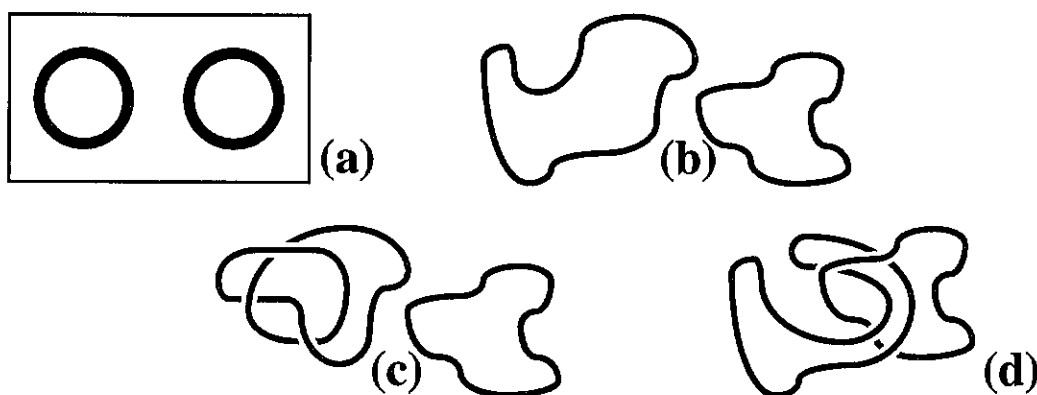


Figure 3.31: Anneaux non-liés.

Figure 3.31: Unlinked rings.

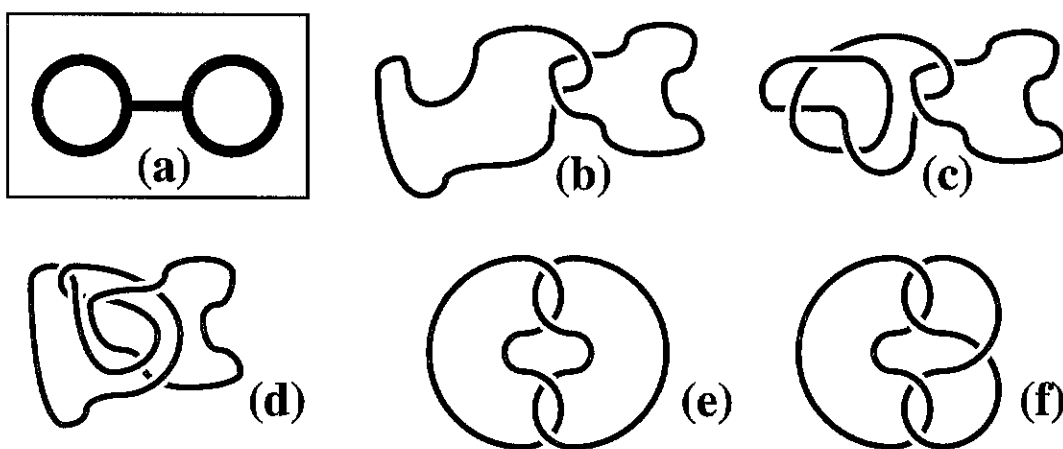


Figure 3.32: Anneaux liés.

Figure 3.32: Linked rings.

fil de fer: deux objets filiformes, d'aspect grossièrement circulaire, peuvent se trouver globalement dans un certain nombre de configurations topologiques permanentes, dont quelques-unes sont représentées sur les figures 3.31 et 3.32. Les unes (figure 3.31b-d) correspondent à des chaînes qui peuvent se séparer; nous les symboliserons de façon générique par le diagramme de la figure 3.31a. Les autres (figure 3.32b-f) correspondent à des anneaux qui ne peuvent pas se séparer (diagramme 3.32a).²⁸

Nous appellerons *enchevêtrement distant* ce type d'interaction entre deux anneaux. Le qualificatif "distant" rend compte du fait que les deux anneaux liés n'ont nullement besoin de se toucher ou de s'approcher à courte distance, d'autres chaînes pouvant très bien constituer entre eux un écran (figure 3.34); il reste qu'ils sont liés: on ne pourrait les séparer à grande distance sans les rompre.

²⁸Nous simplifions quelque peu la discussion à ce niveau, car nous avons pris en compte deux anneaux seulement; or, il existe des configurations, plus rares il est vrai (figure 3.33), où la simple présence d'un troisième anneau empêche toute séparation des deux premiers.

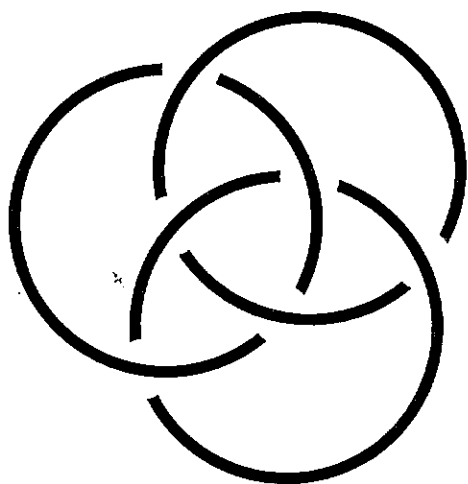


Figure 3.33: Anneaux borroméens. Ils figurent sur les armoiries de la famille italienne des Borromée, et symbolisaient la cohésion des trois branches de la famille: si l'on coupe un des trois anneaux, les deux autres se détachent.

Figure 3.33: Borromean rings. They can be seen on the arms of the Italian Borromee family. They symbolize the cohesion of all three branches of the family: if only one of the rings is cut, the other two are free.

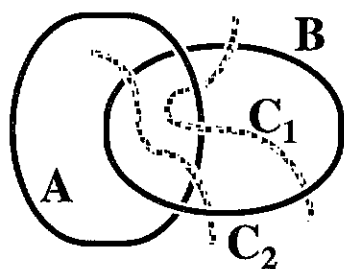


Figure 3.34: Enchevêtrement distant. Les anneaux A et B sont liés, quoiqu'étant distants, indépendamment de la présence éventuelle de brins C_1 ou C_2 plus proches.

Figure 3.34: Distant entanglement. Rings A and B are linked, although they are some distance apart. Their link is independent of the possible presence of other, closer strands C_1 or C_2 .

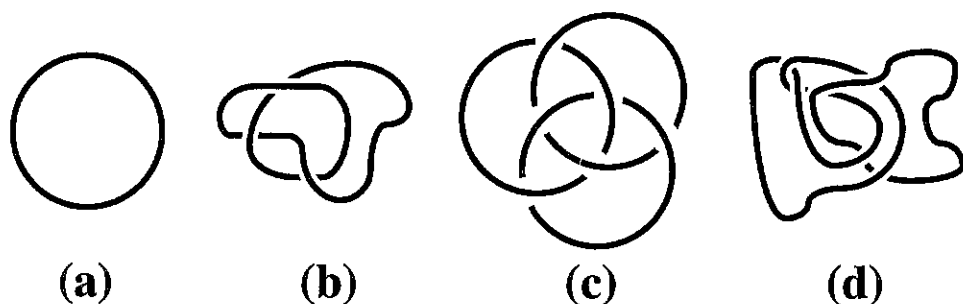


Figure 3.35: Deux nœuds simples (comportant un seul brin): (a) nœud trivial, (b) nœud de trèfle. Deux nœuds emboîtés (comportant deux ou plusieurs brins): (c) anneaux borroméens (voir la figure 3.33), (d) autre nœud emboîté.

Figure 3.35: Two simple knots (they have only one strand): (a) trivial knot, (b) other example. Two knots made of two or several strands: (c) Borromean rings (see figure 3.33), (d) other example.

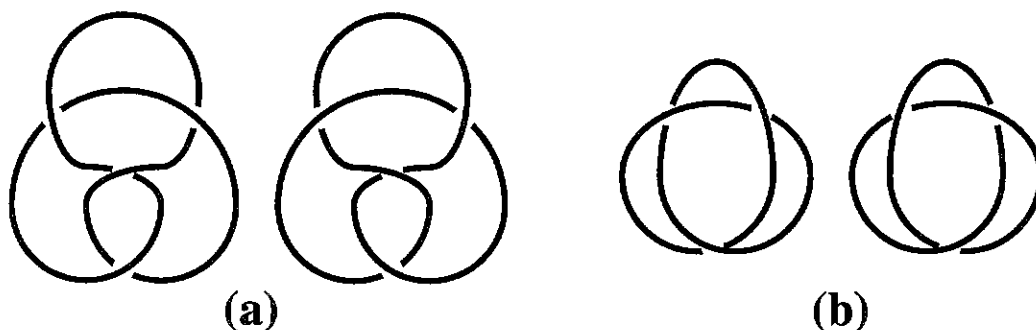


Figure 3.36: (a) Nœud de huit, qui est isotope à son image dans un miroir: il est réflexif. (b) Le nœud de trèfle est non réflexif: les deux images sont non isotopes.

Figure 3.36: Two simple knots (they have only one strand): (a) This knot is isotope to its mirror image: it is said to be reflexive. (b) This knot is non-reflexive: both images are non-isotope.

Éléments de théorie des nœuds

Les enchevêtrements distants que nous venons de décrire sont l'élément essentiel des nœuds que nous connaissons dans la vie courante. D'un point de vue mathématique, un *nœud* est une courbe fermée (nœud simple) ou un ensemble de courbes fermées (nœud emboîté) sans point d'intersection ni entre elles ni avec elles-mêmes²⁹. On représente habituellement un nœud par une projection plane comportant des points de croisement entre au plus deux brins, appelée *diagramme* (figure 3.35). On assimile habituellement entre eux deux nœuds que l'on peut transformer l'un dans l'autre par une déformation continue (sans amener deux brins à se traverser): on dit qu'il sont *isotopes* (par exemple les nœuds refCtFKNub et 3.37A).

Il est difficile, par simple inspection du diagramme de deux nœuds, de dire s'ils sont isotopes. L'objet de la *théorie des nœuds* est la classification des nœuds et l'étude de

²⁹Les éléments présentés ici sont tirés de plusieurs articles récents de vulgarisation [37, 38, 39, 40, 41, 42].

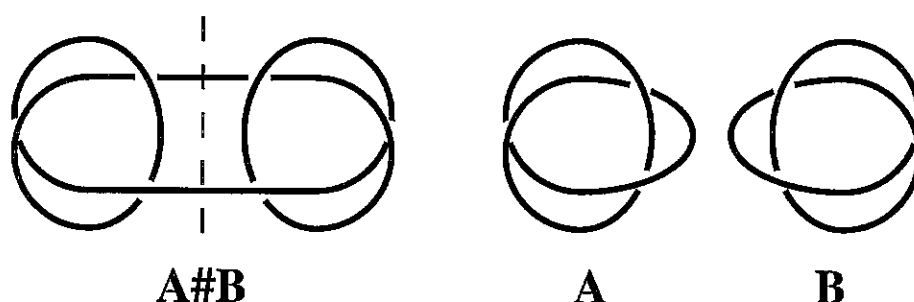


Figure 3.37: Certains nœuds $A\#B$ peuvent être coupés en deux nœuds non triviaux par une ligne qui ne rencontre que deux brins. On peut alors les décomposer en deux nœuds plus simples A et B . Les nœuds qui ne peuvent se décomposer ainsi sont appelés *nœuds premiers* (par analogie avec les nombres premiers).

Figure 3.37: Some knots may be cut into two non-trivial knots by one line that meets only two strands. Such a knot $A\#B$ can be decomposed into two simpler knots A and B . Knots that cannot be decomposed in such a way are known as *prime knots* (similarly to prime numbers).

leurs propriétés³⁰. Par exemple, certains nœuds sont isotopes à leur propre image dans un miroir (comme le nœud de huit de la figure 3.36a) et d'autres non (nœud de trèfle, figure 3.36b). C'est pourquoi on définit, outre l'isotopie, la relation d'*équivalence* de deux nœuds: deux nœuds sont dits équivalents s'ils sont isotopes l'un à l'autre ou l'un à l'image de l'autre dans un miroir (en particulier, un nœud et son image sont équivalents).

La classification des nœuds est simplifiée par le fait que la plupart d'entre eux peuvent se décomposer en nœuds plus simples par la méthode illustrée sur la figure 3.37. Les propriétés des nœuds composés $A\#B$ se déduisent de celles des facteurs A et B . L'étude peut donc se restreindre aux nœuds *premiers* (ceux qui ne peuvent pas se décomposer en deux nœuds non triviaux). Les premières tables de nœuds premiers ont été dressées par Tait et Little à la fin du dix-neuvième siècle, et par W. Alexander et Briggs en 1926.

Afin d'essayer de classer les nœuds par la simple inspection d'un de leurs diagrammes, on calcule des quantités dont la valeur demeure inchangée par transformation isotope du nœud: ce sont des *invariants* du nœud. Deux nœuds isotopes ont donc des invariants de même valeur. Réciproquement, deux nœuds dont tous les invariants connus sont égaux ne sont pas forcément isotopes. La recherche d'un invariant *complet* (c'est-à-dire qui prendrait une valeur différente sur deux nœuds non isotopes quelconques) est un enjeu essentiel de la théorie des nœuds.

Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, une liste d'invariants connus.

- Le nombre minimal de croisements d'un nœud B , souvent noté $M(B)$, est le minimum du nombre de croisements (à deux brins) de tous les diagrammes représentatifs

³⁰Une ligne unidimensionnelle ne peut être nouée, c'est-à-dire non isotope au nœud trivial (figure 3.35a), que si l'espace environnant est de dimension trois. En effet, en dimension deux, deux brins ne peuvent se croiser sans se rencontrer, et en dimension quatre ou supérieure, tout nœud peut être dénoué. Des conformations "nouées" peuvent cependant être obtenues avec des variétés et un espace de plongement de dimensionnalité plus élevée. Leur étude constitue une branche particulière de la théorie des nœuds.

du nœud considéré.

- L'invariant "gourmand" $G(B)$ est le nombre minimal d'anses non entrelacées qu'il faut ajouter à une sphère pour qu'on puisse dessiner le nœud B à sa surface sans point de croisement.
- Le genre $g(B)$ d'un nœud B est la moitié du nombre minimal d'anses (éventuellement entrelacées) qu'il faut ajouter à une sphère pour qu'on puisse séparer cette surface en deux parties disjointes en traçant le nœud sans point de croisement.
Le genre est un invariant important: il est compatible avec la décomposition des nœuds ($g(A\#B) = g(A) + g(B)$ pour tout A et tout B) et permet donc de prouver qu'il est possible de décomposer tout nœud en un nombre fini de nœuds premiers.
- Le groupe d'un nœud est l'ensemble des classes d'homotopie (déformation continue) de chemins orientés fermés tracés dans le complémentaire du nœud (dans l'espace tridimensionnel de plongement) à partir d'un point quelconque. Cet ensemble a la structure d'un groupe (deux chemins mis bout-à-bout constituent le chemin produit). Le groupe est présenté sous forme d'un ensemble d'éléments (générateurs) et de relations. La branche algébrique de la théorie des nœuds s'attache notamment à trouver des méthodes permettant de déterminer si deux groupes sont égaux.
- Le polynôme d'Alexander (1928), calculable directement à partir d'un diagramme, est incomplet: le nœud de Konishita Terasakaest, qui possède au minimum onze croisements, a un polynôme d'Alexander égal à 1, comme le nœud trivial (1957). De plus, il ne distingue pas un nœud non réflexif et son image.
- Le polynôme de Jones permet de faire cette distinction. C'est un invariant plus précis que celui d'Alexander. Il a été généralisé: polynôme HOMFLY à deux variables, polynôme de Kauffman, théorie des groupes quantiques. On sait qu'ils sont tous incomplets.
- Les invariants de Vassiliev généralisent les précédents. A ce jour, on n'a pas montré qu'ils soient incomplets.

Nombre d'enroulements d'Edwards

En 1967, Edwards a étudié la mécanique statistique d'une chaîne polymère en présence d'un obstacle [43]; il s'agit d'une réduction du problème à deux dimensions (chaîne dans un plan, obstacle ponctuel), qui fait intervenir naturellement le nombre d'enroulements autour de l'obstacle. Nous donnons ici quelques éléments de ce travail.

L'ensemble des conformations possibles d'une chaîne polymère dont les extrémités sont en R_1 et en R_2 , se répartissent en plusieurs classes selon leur situation relativement à un obstacle situé en R (figure 3.38). Nous notons C_n^\pm l'ensemble des conformations telles que le polymère s'enroule n fois autour de l'obstacle dans le sens trigonométrique (+) ou dans le sens horaire (-). Notons dès à présent que l'approche d'Edwards étant strictement bidimensionnelle, elle omet les distinctions liées aux enchevêtrements de la chaîne avec elle-même. Des situations qui seraient physiquement différentes sont ainsi incorporées dans une même classe (figure 3.39).

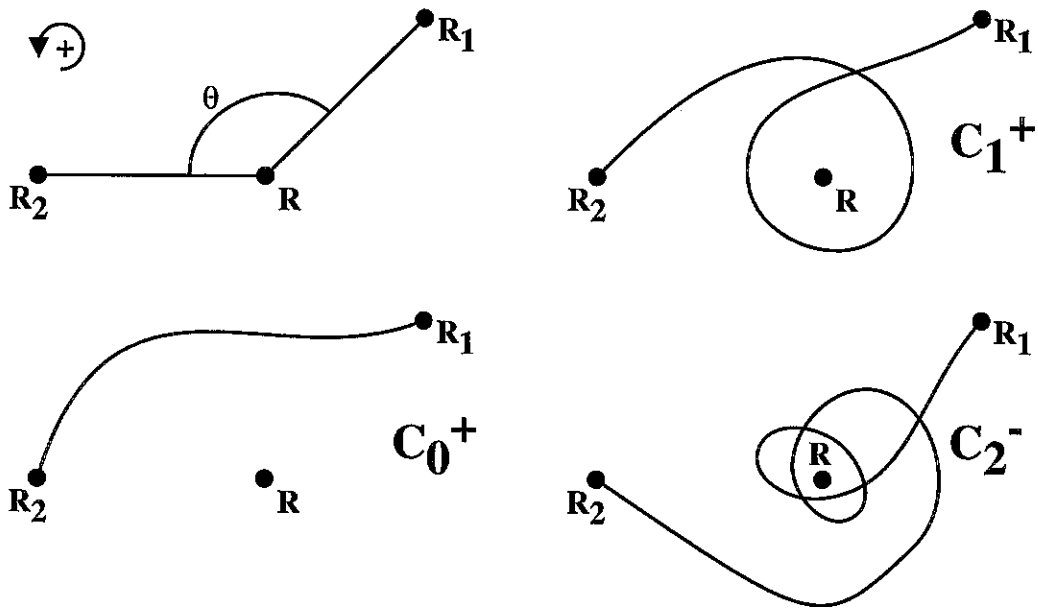


Figure 3.38: A deux dimensions, les conformations d'une chaîne polymère allant de R_1 à R_2 se répartissent en classes selon le nombre et le sens des enroulements autour d'un obstacle ponctuel R .

Figure 3.38: In two dimensions, the conformations of a polymer chain that goes from R_1 to R_2 split up into different classes, depending on the number of times and the direction in which it is wound about a point obstacle R .

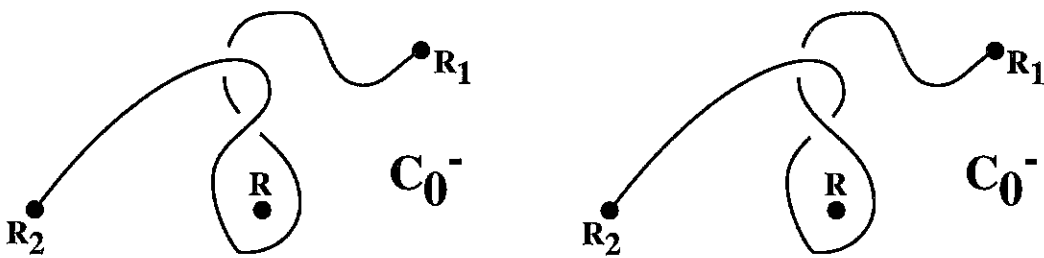


Figure 3.39: L'approche à deux dimensions ne permet pas de distinguer certaines configurations qui seraient pourtant non homotopes pour des chaînes polymères réelles.

Figure 3.39: The two-dimensional approach does not allow for a distinction between conformations that would be non-homotopic for real polymer chains.

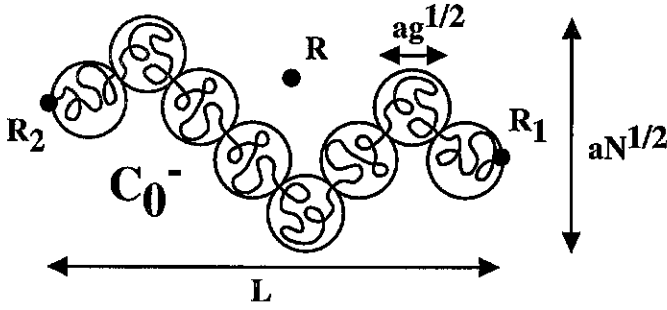


Figure 3.40: Dans le cas d'une chaîne étirée, les conformations de type C_i^+ et C_i^- (aucun enroulement autour de l'obstacle) sont nettement plus fréquentes que les conformations enroulées (C_n^\pm , $n > 0$).

Figure 3.40: In the case of a stretched chain, conformations of the types C_i^+ and C_i^- (no winding around the obstacle) are far more frequent than wound conformations (C_n^\pm , $n > 0$).

Edwards calcule les probabilités q_n^\pm qu'une chaîne qui va de R_1 à R_2 soit dans une conformation de la classe C_n^\pm .

Nous n'entrons pas dans le détail des calculs ni même des résultats. Nous transcrivons seulement les limites asymptotiques suivantes, où L désigne la distance bout-à-bout (figure 3.40) et où l'on a omis des facteurs numériques.

Pour $L \leq aN^{1/2}$,

$$q_0^\pm \cong \frac{1}{2} \quad (3.170)$$

$$q_n^\pm \propto \frac{1}{n^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.171)$$

Pour $L \gg aN^{1/2}$,

$$q_0^\pm \cong \frac{1}{2} - \frac{aN^{1/2}}{L} = \frac{1}{2} - \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \quad (3.172)$$

$$q_n^\pm \propto \frac{aN^{1/2}}{L} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3.173)$$

Remarquons que la probabilité q_n^\pm qu'une chaîne étirée ($L \geq aN^{1/2}$) soit très enroulée (équation 3.173) est approximativement égale au produit de deux facteurs:

- la probabilité $\frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}}$ que le blob B situé au niveau de l'obstacle R , le contienne effectivement (voir figure 3.40)
- la probabilité, si ce blob contient l'obstacle R , que la chaîne s'enroule autour de lui; elle est donnée par l'équation 3.172, prise dans le cas $N = g$ et $L = ag^{1/2}$.

Ces résultats ³¹ ne sont cependant pas entièrement satisfaisants. Pour une chaîne polymère réelle, en effet, le nombre N de monomères est fini. Puisqu'au moins quelques monomères sont nécessaires pour faire le tour de l'obstacle, un nombre d'enroulements très grand est donc inaccessible: on devrait avoir $q_n^\pm \equiv 0$ pour n grand, disons pour

³¹Ils ont été généralisés par Comtet [44].

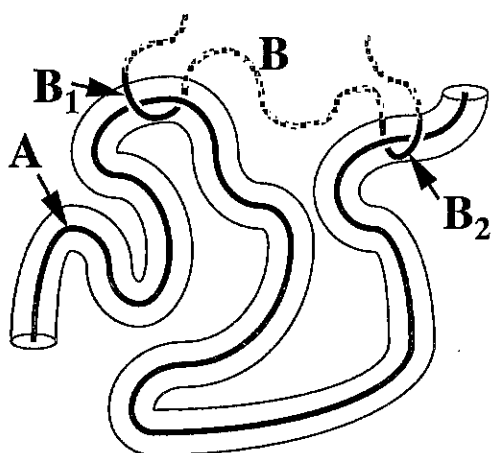


Figure 3.41: Enchevêtrements locaux. La chaîne A subit localement des contraintes topologiques de la part des brins B_1 et B_2 (en noir), qu'ils appartiennent ou non à la même chaîne B (en grisé).

Figure 3.41: Local entanglements. Chain A is locally subjected to topological constraints from strands B_1 and B_2 (depicted in black), whether or not they belong to the same (grey) B chain.

$n \geq N$ (équation 3.171 et 3.173). Nous ne développons pas ce point ici. A titre conjectural, indiquons simplement qu'un raisonnement similaire à celui qui sera développé au paragraphe 7.2.3 (équation 7.35), donnerait:

$$q_n^\pm \cong \frac{ag^{1/2}}{aN^{1/2}} \cdot e^{-n^2 N_0/g} \quad (3.174)$$

Enchevêtrements locaux

En 1967 aussi, pour représenter les contraintes topologiques subies par une molécule donnée dans un milieu polymère concentré, Edwards a introduit la notion de tube [45]. Ce tube virtuel, qui entoure la chaîne considérée, rend compte de l'effet moyen des chaînes environnantes. Localement, une chaîne donnée (figure 3.41, chaîne A) subit des contraintes topologiques de la part d'autres molécules (chaîne B); ces contraintes la confinent dans une sorte de tube qui enveloppe la trajectoire de la chaîne. On peut qualifier ces contraintes topologiques d'*enchevêtrements locaux*, en ce sens que les autres chaînes (B) ne sont considérées qu'au travers de la ou des portions (B_1 et B_2 , figure 3.41) qui interagissent localement avec la chaîne-test (A). Le reste de la conformation des autres chaînes (en pointillés) n'a aucune importance directe pour ces enchevêtrements locaux. Tout au plus le nombre des zones d'interaction (B_1, B_2, \dots) intervient-il dans le décompte des chaînes B qui interagissent de cette manière avec la chaîne A (grandeur X introduite et évaluée au chapitre 5).

L'existence de ces enchevêtrements locaux a une origine entropique. En effet, on pourrait imaginer (et c'est une des premières représentations que l'on se soit faite des polymères fondus) que les chaînes soient ségrégées, qu'elles ne se recouvrent pas (figure 3.42a). Il est clair qu'elles ne seraient alors pas enchevêtrées. Mais dans ce cas, elles seraient en fait confinées dans un volume de taille $aN^{1/3}$ environ. Dans un tel volume, le nombre de conformations de la chaîne est notablement réduit (c'est l'effet de confinement que

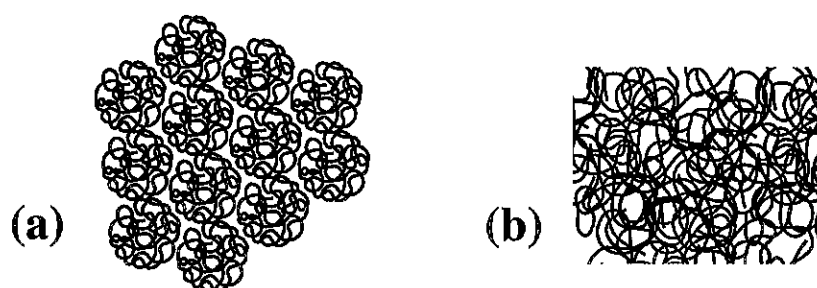


Figure 3.42: Deux représentations envisageables de la conformation typique des chaînes dans un fondu: (a) chaînes ségréguées (mauvaise image pour un fondu réel dans l'espace tridimensionnel), (b) chaînes se recouvrant mutuellement.

Figure 3.42: Two possible representations of typical chain conformations in a melt: (a) segregated chains (wrong picture for a real melt in three-dimensional space), (b) mutually overlapping chains.

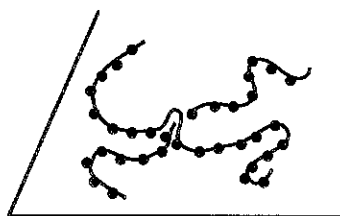


Figure 3.43: Chaînes fortement adsorbées sur une surface solide. Elles peuvent constituer des enchevêtrements par croisement, selon une conformation "en pont".

Figure 3.43: Chains that are strongly adsorbed on a solid surface. They can form "bridge" entanglements.

nous avons décrit au paragraphe 3.1.3). Pour augmenter le nombre de conformations (c'est-à-dire pour maximiser l'entropie), la chaîne a donc tendance à explorer une région plus étendue (d'extension moyenne $R = aN^{1/2}$). De ce fait, les chaînes se recouvrent mutuellement (figure 3.42b) et s'enchevêtrent donc (si elles sont suffisamment longues). L'origine des enchevêtrements locaux spontanés, absents pour des objets macroscopiques, est donc entropique ³².

³²La situation que nous décrivons est bien sûr celle de chaînes polymères dans l'espace à trois dimensions. À deux dimensions, le confinement maximal d'une chaîne conduit à un rayon de giration de l'ordre de $aN^{1/2}$, donc gaussien. Les chaînes en fondu sont donc plutôt ségréguées (figure 3.42a). Dans un environnement strictement bidimensionnel, la notion d'enchevêtrement n'a pas de sens, comme nous l'avons indiqué plus haut. Mais on peut considérer une situation où les chaînes seraient fortement adsorbées sur une surface; elles pourraient tout juste se croiser (en faisant des ponts, voir figure 3.43). Même dans ce cas, du fait de la forte ségrégation des chaînes (figure 3.42a), il n'y aurait d'enchevêtrements que marginalement.

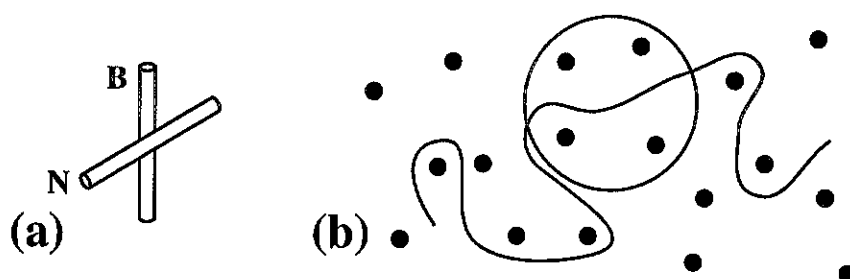


Figure 3.44: (a) L'orientation relative de la chaîne N et du brin B constitue pour la chaîne N une contrainte locale. (b) Toutes les contraintes similaires subies par la chaîne N sont représentées par des points; la région encadrée est représentée plus en détail par la figure 3.46.

Figure 3.44: (a) The relative orientations of chain N and strand B result in a local constraint for chain N . (b) All such constraints felt by chain N are depicted as dots; the region in a circle is detailed on figure 3.46.

3.4.2 Tube et reptation

Du fait des enchevêtrements locaux avec les chaînes environnantes, chaque chaîne est comme confinée dans un tube; sa dynamique en est fortement affectée et son mouvement dominant s'effectue le long de son tube, c'est la *reptation*, un concept introduit par de Gennes [46]. Nous précisons maintenant ces notions et leurs conséquences immédiates.

Tube d'Edwards

Considérons une chaîne N linéaire située dans un élastomère ou dans un fondu enchevêtré. Dans les deux situations, chaque portion de la chaîne est au contact d'autres brins. Bien souvent, l'orientation relative de la chaîne N et des brins B (figure 3.44a) conduit à une gêne réciproque, qui limite la liberté de translation. Qu'il s'agisse d'un élastomère ou d'un fondu, on est donc dans une situation où la chaîne N est comme environnée d'un réseau d'obstacles (figure 3.44b). C'est vrai en tout cas aux temps courts (aux temps longs, les chaînes du fondu renouvellent leur conformation et le réseau d'obstacles est modifié).

La notion de tube a émergé avec Edwards [29]. Nous en donnons deux présentations. D'une part, le tube reprend l'essentiel de la conformation de la chaîne N , compte tenu des enchevêtrements. De ce point de vue, la notion de *chemin primordial* (*primitive path*) est une bonne définition du tube. Chaque chaîne a une conformation très fluctuante. Supposons que, simultanément, nous rembobinons chaque chaîne (figure 3.45a) depuis ses extrémités (ou depuis les points de réticulation dans le cas de l'élastomère), en prenant garde de ne pas trop déplacer les points de contact entre chaînes. La conformation obtenue (figure 3.45b), qui matérialise le chemin primordial, est une représentation des caractéristiques essentielles de la conformation de la chaîne soumise à ces enchevêtrements.

Le tube peut aussi être considéré [47] comme le volume balayé par la chaîne lors de ses mouvements aux temps courts. En effet, examinons une portion de la chaîne représentée sur la figure 3.44b. La chaîne N est environnée de quelques obstacles (figure 3.46a). Si l'on a accès à la densité de présence moyenne au cours du temps, des monomères de la chaîne N dans cette région de l'espace, on constate (figure 3.46b) qu'elle est très nettement

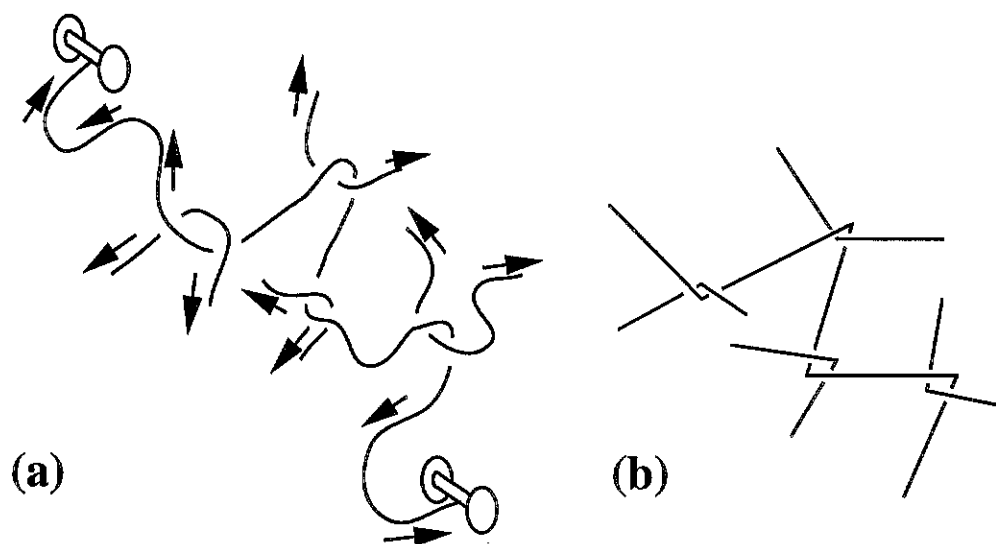


Figure 3.45: Notion de chemin primordial (due à Edwards). (a) On "rembobine" chaque chaîne depuis ses extrémités. (b) Les points de rencontre des chemins primordiaux suivis par les différentes chaînes après cette opération sont une bonne représentation des enchevêtrements locaux qui existent dans le milieu.

Figure 3.45: Primitive path (a concept due to Edwards). (a) Each chain is "wound up" from its ends. (b) After this operation is completed, the chains define primitive paths, whose intersection points are a good representation of the local entanglements that exist in the melt.

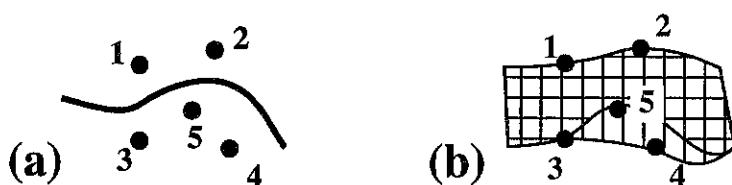


Figure 3.46: Détail de la figure 3.44b. (a) Chaîne N environnée localement de quelques obstacles. (b) La chaîne constituant l'obstacle 5 s'est dégagée; de ce fait, la région initialement balayée par la chaîne N (hachurée deux fois) s'est étendue à la région située de l'autre côté de l'obstacle (simplement hachurée). Le processus inverse est également possible, par introduction d'une chaîne.

Figure 3.46: Detail of figure 3.44b. (a) Chain N with a few local obstacles. (b) The chain corresponding to obstacle 5 went away; hence, the region intially pervaded by the N chain (hatched twice) is now extended to the other side of the obstacle (hatched once). The converse process is also possible, when a chain is introduced into the tube as an obstacle.

localisée dans une zone située entre les obstacles.

La figure 3.46 présente au passage un autre mécanisme que nous étudierons plus loin: le *renouvellement du tube* dans un fondu. Au cours du mouvement de la chaîne N entre les obstacles 1 à 5, l'obstacle (5) a disparu (dans le fondu, la chaîne correspondante est partie). La zone explorée par la chaîne N , initialement située en-dessous de l'obstacle 5, s'est étendue au-dessus (figure 3.46b). Réciproquement, il arrive qu'un obstacle apparaisse et s'insère dans la zone balayée; il confine alors la chaîne N dans une zone plus étroite à cet endroit. Ce mécanisme sera étudié plus en détail au paragraphe 5.5.2.

Diamètre du tube

Le tube que nous avons présenté ci-dessus a pour dimension une sorte de distance moyenne entre obstacles subis par la chaîne (figure 3.46b). Nous indiquons plus loin (paragraphe 3.4.5) quelques éléments des tentatives de calcul a priori de cette dimension Λ_e du tube. Notons ici simplement qu'elle correspond au rayon de giration d'une portion de la chaîne, dont la masse est appelée *masse d'enchevêtrement*, ou de façon équivalente à un certain nombre N_e de monomères le long de la chaîne:

$$\Lambda_e = aN_e^{1/2} \quad (3.175)$$

Nous utiliserons cette grandeur N_e comme paramètre tout au long de ce travail. Notamment, nous ne faisons pas la distinction entre les valeurs obtenues par des méthodes distinctes: module élastique plateau, transition du régime de viscosité, transition du régime d'auto-diffusion.

Le confinement de chaque chaîne dans un tube détermine une dynamique très particulière, que nous étudions maintenant.

Reptation: description qualitative

Si l'on met à part les fluctuations latérales de la chaîne aux temps courts (que nous évoquons ci-dessus), la dynamique globale de la chaîne est très fortement déterminée par la présence des obstacles, autrement dit par le confinement de la chaîne dans le tube. Ainsi, de Gennes [46] a mis en lumière le fait que le seul mouvement d'ensemble possible pour la chaîne est un mouvement le long de son propre tube, à la manière d'un reptile, donc baptisé *reptation*.

Puisque les seuls mouvements transversaux de la chaîne sont de faible amplitude (ils ne vont pas au-delà des obstacles qui constituent le tube), le mouvement principal s'effectue le long du tube. A partir d'une conformation initiale I_0J_0 (figure 3.47a), la chaîne IJ rampe dans son tube AB et constitue une nouvelle portion de tube BD lorsqu'elle atteint la position I_1J_1 ; la section AC du tube n'a plus d'existence (figure 3.47b). La chaîne peut ensuite évoluer dans l'autre sens (figure 3.47c): une nouvelle portion de tube EC est apparue, et la section FD a disparu, lorsque la chaîne atteint la position I_2J_2 .

Le mouvement de la chaîne dans son tube est une forme de diffusion. De Gennes l'a initialement présenté [46] comme résultant de la migration le long de la chaîne de quanta de longueur disponible (de "mou", en langage imagé), appelés aujourd'hui *reptons*

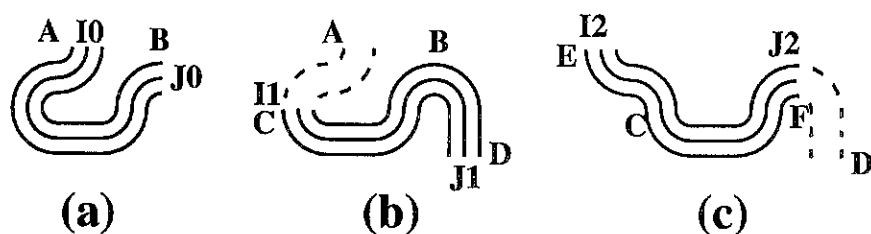


Figure 3.47: Mouvement de reptation. (a) Configuration initiale de la chaîne I_0J_0 dans son tube AB . (b) Par un mouvement curviligne le long de son tube (reptation), la chaîne a pris une nouvelle conformation I_1J_1 , en abandonnant la section AC de son tube et en créant une nouvelle portion BD de tube. (c) La reptation est un mouvement diffusif; la nouvelle portion de tube (BD) peut très bien être abandonnée à son tour lorsque la chaîne atteint une nouvelle conformation I_2J_2 .

Figure 3.47: Reptation movement. (a) Initial configuration I_0J_0 of the chain in its tube AB . (b) By curvilinear movement along its own tube (reptation), the chain adopted a new conformation I_1J_1 , leaving a section AC of the tube and creating a new tube portion BD . (c) Reptation is a diffusive process; the new tube portion (BD) may be left in turn, as the chain adopts a new conformation I_2J_2 .



Figure 3.48: La migration de portions de longueur supplémentaire (*défauts* ou *reptons*) conduit globalement à un mouvement curviligne de la chaîne dans son tube: la *reptation*.

Figure 3.48: The diffusion of additional length segments (*defects* or *reptons*) globally leads to a curvilinear motion of the chain in its tube, named *reptation*.

³³ (figure 3.48).

Nous donnons ci-dessous une autre présentation [11]. Le mouvement le long du tube est analogue à une diffusion unidimensionnelle (position donnée par une abscisse curviligne $l(t)$). La mobilité de l'ensemble de la chaîne dans son tube est inversement proportionnelle à sa longueur; il en est donc de même de sa constante de diffusion:

$$\mu_{\text{tube}} \propto \frac{1}{N} \quad (3.176)$$

$$D_{\text{tube}} = kT\mu_{\text{tube}} \propto \frac{1}{N} \quad (3.177)$$

Le *temps de reptation* de la chaîne est défini comme le temps typique au bout duquel la chaîne a complètement renouvelé son tube, c'est-à-dire qu'elle s'est déplacée d'une longueur égale à celle du tube, $l(t = T_{\text{rep}}) \simeq L$. La longueur L_{tube} du tube est elle-même proportionnelle à l'indice de polymérisation de la chaîne. Le temps de reptation est donc proportionnel à son cube:

$$T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{tube}}} \propto N^3 \quad (3.178)$$

Cette seule particularité indique que les processus impliquant des polymères enchevêtrés peuvent avoir des temps caractéristiques (de relaxation notamment) très longs. Nous y reviendrons.

Aux échelles de temps plus grandes que le temps de reptation, la chaîne est animée d'un mouvement classique de diffusion dans l'espace. Puisqu'elle diffuse de sa propre taille $R_0 = aN^{1/2}$ pendant un temps de reptation, sa constante de diffusion est donnée par:

$$D(N) \cong \frac{R_0^2}{T_{\text{rep}}(N)} \propto \frac{1}{N^2} \quad (3.179)$$

Aux échelles de temps plus courtes, la longueur de tube $l(t)$ créée (figure 3.49) est le fait d'une diffusion:

$$\begin{aligned} l(t) &= L \cdot \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}(N)} \right)^{1/2} \\ &\propto t^{1/2} \quad (t \leq T_{\text{rep}}(N)) \end{aligned} \quad (3.180)$$

Le tube créé ayant lui-même une conformation de marche aléatoire idéale, la distance spatiale $r_{\text{ext}}(t)$ parcourue par une extrémité (figure 3.49), varie comme:

$$r_{\text{ext}}(t) \propto [l(t)]^{1/2} \propto t^{1/4} \quad (t \leq T_{\text{rep}}(N)) \quad (3.181)$$

Cette propriété est importante notamment pour la dynamique d'interpénétration de deux polymères aux temps courts ³⁴. Alors que l'extrémité de la chaîne a un mouvement sous-diffusif (équation 3.181 ci-dessus), le centre de gravité de la chaîne a un mouvement diffusif

³³De Gennes avait présenté le phénomène comme la diffusion d'un gaz de défauts; le mot *repton* est apparu à propos de simulations numériques ultérieures.

³⁴Lorsque deux polymères identiques sont mis en contact, les chaînes qui traversent l'interface sont de plus en plus nombreuses; un régime stationnaire est atteint au bout d'un temps de l'ordre du temps de reptation.

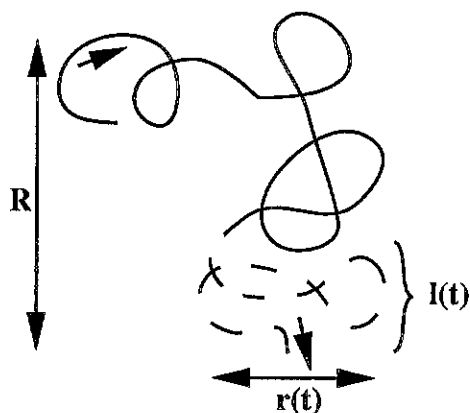


Figure 3.49: Mouvement d'une extrémité de la chaîne pendant la reptation, aux temps courts $t < T_{\text{rep}}$. La distance curviligne dont la chaîne a couléssé dans son tube est notée $l(t)$. L'extrémité s'est déplacée de la distance $r(t)$ pendant le même temps t .

Figure 3.49: Short time ($t < T_{\text{rep}}$) movement of one chain end during reptation. The chain slides over a curvilinear distance $l(t)$. The chain end moved a distance $r(t)$ during the same time interval t .

classique. En effet, au bout du temps t , une masse proportionnelle à $l(t)$ s'est déplacée *grosso modo* d'une extrémité à l'autre du tube initial, soit sur une distance $R_0 = aN^{1/2}$. Le centre de gravité s'est donc déplacé de:

$$r_{\text{cdg}}(t) = R_0 \cdot \frac{l(t)}{L} = R_0 \cdot \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}(N)} \right)^{1/2} = [D(N)t]^{1/2} \quad (3.182)$$

La constante de diffusion énoncée précédemment (équation 3.179) est donc valable à toutes les échelles de temps, si l'on convient qu'elle rend compte de la diffusion du centre de gravité de la chaîne.

Reptation: expressions quantitatives

Revenons à l'expression de la constante de diffusion de la chaîne dans le tube (équation 3.177). Nous connaissons en fait le préfacteur, puisque dans le cas où la chaîne est non enchevêtrée ($N \leq N_e$), la diffusion est de type Rouse (équation 3.161). Ainsi, la constante de diffusion pour une chaîne courte ($N \leq N_e$) est donnée par $D(N) = D_0/N$, où D_0 est la constante de diffusion d'un monomère seul. En particulier, pour un blob de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ comportant N_e monomères, elle s'écrit:

$$D_e \equiv D(N_e) = \frac{D_0}{N_e} \quad (3.183)$$

Par conséquent, la constante de diffusion de la chaîne entière ($N \geq N_e$) dans son tube est inversement proportionnelle au nombre de blobs de N_e monomères:

$$D_{\text{tube}} = \frac{N_e}{N} D_e = \frac{D_0}{N} \quad (3.184)$$

Quant à la longueur du tube, elle s'écrit précisément:

$$L_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e} \Lambda_e = a \frac{N}{N_e^{1/2}} \quad (3.185)$$

D'après l'équation 3.178, le temps de reptation s'écrit donc:

$$T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{L_{\text{tube}}^2}{D_{\text{tube}}} = \frac{N^3}{N_e} \tau_0 \quad (3.186)$$

où $\tau_0 = a^2/D_0$ est un temps microscopique typique de mouvement d'un monomère.

Le temps de reptation obtenu ci-dessus (équation 3.186) est proportionnel au cube du nombre de monomères de la chaîne (exposant 3). Cette valeur 3 de l'exposant est une excellente première approche de certaines valeurs obtenues par des mesures rhéologiques, plutôt voisins de 3, 3 ou de 3, 4 (introduits au paragraphe 2.1.2). De nombreuses tentatives d'explication de cette divergence ont été proposées. L'une d'elle consiste à prendre en compte les fluctuations de longueur de la chaîne dans son tube. Nous l'évoquons plus bas, au paragraphe 3.4.4.

Structure locale de l'espace de configuration

Les considérations qui précèdent permettent de construire une représentation simplifiée de la structure locale assez particulière de l'espace de configuration du fondu ³⁵.

L'espace de configuration est l'ensemble (abstrait) de tous les microétats du fondu (c'est en quelque sorte l'ensemble microcanonique du système). La situation initiale du fondu est représentée par un point dans cet espace: les coordonnées de ce point contiennent toute l'information sur la conformation de chacune des molécules du fondu. L'évolution de l'échantillon correspond à une trajectoire dans l'espace de configuration.

L'espace de configuration est doté d'une topologie: certaines configurations du système sont voisines (le fondu est susceptible d'évoluer rapidement de l'une à l'autre), d'autres sont plus éloignées. La topologie globale de cet espace est très complexe, mais sa structure locale est accessible qualitativement à partir des éléments présentés plus haut.

Considérons en effet un microétat particulier du fondu, représenté par le point central de la figure 3.50; chaque chaîne a une conformation définie (figure 3.51a). Aux temps courts, inférieurs à un temps de Rouse pour chaque blob de N_e monomères, chaque chaîne explore des conformations très voisines, principalement celles qui constituent le volume intérieur de leur tube (figure 3.51b). Ces microétats voisins sont schématisés par la région 1 de l'espace de configuration autour du point A initial (figure 3.50).

Aux temps un peu plus longs, compris entre $T_{\text{Rouse}}(N_e)$ et $T_{\text{rep}}(N)$, le système explore d'autres *types* de microétats (la "typologie" s'entend par comparaison avec le microétat initial): les chaînes ont partiellement rampé hors de leur tube initial (figure 3.51c). L'ensemble de ces états est schématisé par la région 2 de la figure 3.50.

Aux temps longs (supérieurs au temps de reptation $T_{\text{rep}}(N)$), les chaînes ont entièrement quitté leur tube initial (figure 3.51d, région 3 de la figure 3.50).

³⁵La discussion que nous en donnons n'est cependant pas essentielle pour la suite.

La distinction entre ces différentes régions de l'espace de configuration autour de l'état initial est importante: elle correspond à une différence de topologie de l'espace de configuration entre ces différentes échelles de temps, différence symbolisée par les stries de la région 2. En effet, la structure de la région 1 est tout-à-fait continue: à partir de chaque point, les chaînes relaxent leur conformation par un mécanisme de Rouse, d'abord à l'échelle de quelques monomères, puis progressivement à des échelles plus grandes jusqu'à celle du diamètre du tube aux temps voisins de $T_{\text{Rouse}}(N_e)$. En d'autres termes, même si la représentation bidimensionnelle de la figure 3.50 est fort simplifiée, il demeure vrai que l'état initial n'est pas un point particulier de cette région.

Il n'en est pas de même de la région 2, car deux points de cette région sont le plus souvent très éloignés l'un de l'autre (au sens de l'évolution possible du système de l'un à l'autre): le chemin le plus court passe le plus souvent par la région 1. Pour le comprendre, considérons la conformation de la chaîne en trait plein de la figure 3.51c, et celle en pointillés. Elles correspondent chacune à un point de la région 2 (points B_1 et B_2). Mais il est manifeste qu'elles sont plus proches de la région 1 (figure 3.51b) qu'elles ne le sont l'une de l'autre. En d'autres termes, la structure de la région 2 ressemblerait à d'innombrables couloirs parallèles entre la région 1 et la région 3 (figure 3.50) et l'évolution typique du fondu est celle représentée par la trajectoire AC .

À l'inverse, la région 3 est, comme la région 1, une région de l'espace de configuration sans points ni directions particuliers: chaque chaîne ayant en quelque sorte perdu la mémoire de sa conformation initiale dès lors qu'elle est sortie de son tube (figure 3.51d), il ne s'agit plus que d'une simple diffusion pour chacune. La seule information conservée aux temps longs est une trace de la position initiale du centre de gravité de chaque chaîne, puisque chacune ne s'en est éloignée que de quelques rayons de giration, selon la loi de diffusion (équation 3.183).

Précisons que la structure de l'espace de configuration que nous venons de décrire est locale, en ce sens qu'il faut la considérer par rapport au point initial A . La structure est évidemment similaire autour de chaque point, mais on ne peut en général comparer, ni *a fortiori* assimiler les unes aux autres, les régions 1, 2 et 3 (figure 3.50) associées à deux points différents de l'espace de configuration.

3.4.3 Prédications de la masse d'enchevêtrement

Dans un milieu polymère enchevêtré donné (fondu, de fraction volumique $\phi = 1$, ou solution semi-diluée, de fraction volumique $\phi < 1$), il est vite apparu que le diamètre du tube d'Edwards est nettement supérieur à la taille d'un monomère. Il correspond donc au rayon de giration d'une portion de chaîne dont la masse molaire est la masse d'enchevêtrement. Celle-ci s'extrait par exemple de la mesure du module élastique plateau, qui est le produit de l'énergie thermique kT et d'une sorte de concentration d'enchevêtrements:

$$G_N^0 \equiv K \cdot kT \cdot \frac{c}{n_e} \quad (3.187)$$

où c est la concentration en monomères et où n_e est le nombre de monomères par enchevêtrement; le coefficient K , voisin de l'unité, est choisi par convention. C'est ainsi qu'on détermine la masse d'enchevêtrement

$$M_e = n_e m, \quad (3.188)$$

où m est la masse molaire du monomère.

Le premier essai d'explication du lien entre les caractéristiques moléculaires du polymère (longueur de persistance, concentration) et les valeurs obtenues pour le module élastique (ou pour la masse d'enchevêtrement) est dû à Graessley et Edwards [48]. Nous présentons ci-dessous leur approche, qui conduit à une formulation générique dans laquelle la valeur d'un exposant est fixée par ajustement avec les données expérimentales; nous indiquons ensuite d'autres contributions visant à spécifier la valeur de cet exposant. Nous ne considérons ici que des situations où les chaînes sont gaussiennes à toutes les échelles: fondu ($\phi = 1$), et solutions semi-diluées ($\phi < 1$) en solvant θ .

Dans tout ce paragraphe, nous reprenons les notations du paragraphe 3.1.2 qui tiennent compte de la longueur de persistance. Ainsi, si l est la longueur d'un monomère, la longueur de Kuhn (longueur de persistance) est donnée par:

$$b = C_{\infty} l \quad (3.189)$$

La longueur totale de la chaîne s'écrit:

$$L = nl = Nb, \quad (3.190)$$

où $N = n/C_{\infty}$ est le nombre de segments de Kuhn que comporte la chaîne. Si, de façon similaire, $N_e = n_e/C_{\infty}$ désigne le nombre de segments de Kuhn correspondant à la masse d'enchevêtrement, le diamètre du tube (équation 3.175) est donné par:

$$\Lambda_e = bN_e^{1/2} = l(C_{\infty}n_e)^{1/2} \quad (3.191)$$

Nous notons v_0 le volume par monomère à l'état fondu. Ce volume s'exprime en fonction de la masse volumique ρ du fondu:

$$v_0 = \frac{m}{\rho N_A} \quad (3.192)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. Avec ces notations, la concentration c en monomères, introduite plus haut, s'écrit:

$$c = \frac{\phi}{v_0} \quad (3.193)$$

Enfin, nous notons

$$x_e = \frac{\phi \Lambda_e^3}{n_e v_0} \quad (3.194)$$

le nombre de brins présents dans un volume d'enchevêtrement.

Loi d'échelle générique de Graessley et Edwards

Si l'on suppose que le module élastique de plateau de la solution polymérique résulte des seules interactions topologiques entre chaînes, on peut l'écrire comme une fonction des caractéristiques de chaque chaîne (parmi lesquelles on conserve seulement le nombre et la longueur des monomères, et le rapport caractéristique C_{∞} , défini par l'équation 3.13) et de la solution (température, concentration en monomères):

$$G_N^0 = G_N^0(n, l, C_{\infty}, kT, c) \quad (3.195)$$

Supposant que l'on change la convention de description de la chaîne (paragraphe 3.1.1), en choisissant comme motif élémentaire l'unité répétitive, ou bien deux unités répétitives consécutives, au lieu du monomère. Cela revient à effectuer la transformation:

$$\begin{cases} l \longrightarrow l' = \mu l \\ n \longrightarrow n' = n/\mu \\ C_\infty \longrightarrow C'_\infty = C_\infty/\mu \\ c \longrightarrow c' = c/\mu \end{cases} \quad (3.196)$$

Le choix du coefficient réel μ étant purement conventionnel (il s'agit d'une *description* de la macromolécule), l'expression du module élastique (équation 3.195) doit être inchangée sous cette transformation:

$$G_N^0(n, l, C_\infty, kT, c) = G_N^0(n', l', C'_\infty, kT, c') \quad (3.197)$$

Après un changement de variables, l'expression initiale peut s'écrire aussi bien: $G_N^0 = G_N^0(nl, C_\infty l, C_\infty, kT, cl)$. Puisque $nl = n'l'$, $C_\infty l = C'_\infty l'$ et $cl = c'l'$ (équation 3.196), l'égalité 3.197, s'écrit alors $G_N^0(nl, C_\infty l, C_\infty, kT, cl) = G_N^0(nl, C_\infty l, C'_\infty, kT, cl)$, et montre que cette expression de G_N^0 ne dépend pas de sa troisième variable C_∞ . En supprimant cette variable, le module élastique s'écrit:

$$G_N^0 = G_N^0(L, b, kT, cl) \quad (3.198)$$

où $L = nl$ est la longueur totale de la chaîne (équation 3.190), b la longueur de persistance (équation 3.189), et cl la *concentration de contour* introduite par Graessley et Edwards (longueur de chaîne par unité de volume).

Expérimentalement, à fraction volumique donnée, le module élastique de plateau est indépendant de la longueur des chaînes (seule l'extension du plateau varie: celui-ci disparaît pour une masse molaire de l'ordre de la masse d'enchevêtrement). On peut donc encore simplifier l'équation 3.198 en supprimant la variable correspondante:

$$G_N^0 = G_N^0(b, kT, cl) \quad (3.199)$$

Le module élastique a la dimension du rapport d'une énergie et d'un volume. Il peut donc s'écrire:

$$G_N^0 = \frac{kT}{b^3} g(clb^2) \quad (3.200)$$

(théorème II de Vaschy-Buckingham ³⁶), où la fonction g du paramètre adimensionnel clb^2 est *universelle* (dans la mesure où les paramètres n , l et C_∞ sont suffisants pour décrire les chaînes). Si l'on suppose que cette fonction universelle est une loi de puissance $g(x) = K_1 x^\alpha$, on obtient l'expression:

$$G_N^0 = K_1 \frac{kT}{b^3} (clb^2)^\alpha = K_1 kT c^\alpha l^{3(\alpha-1)} C_\infty^{2\alpha-3} \quad (3.201)$$

Le nombre de monomères par enchevêtrement (équation 3.187) s'écrit:

$$n_e = K K_1^{-1} c^{1-\alpha} l^{3(1-\alpha)} C_\infty^{3-2\alpha} \quad (3.202)$$

³⁶Le choix de $1/b^3$, plutôt que $(cl)^{3/2}$ ou qu'une autre combinaison $(cl)^{3\omega/2}(1/b^3)^{1-\omega}$ de ces deux expressions, est sans conséquence: la fonction $g(x)$ serait remplacée par $g_\omega(x) = x^{3\omega/2}g(x)$.

Le nombre de brins présents dans un volume Λ_e^3 (équation 3.194) s'écrit:

$$x_e = c l^3 C_\infty^{3/2} n_e^{1/2} = K^{1/2} K_1^{-1/2} (c l^3 C_\infty^2)^{(3-\alpha)/2} \quad (3.203)$$

où le facteur $c l^3 C_\infty^2$ n'est autre que le facteur adimensionnel de Graessley et Edwards (équation 3.200).

Toutes ces quantités sont ainsi écrites en fonction des paramètres décrivant le polymère. L'exposant α n'est pas déterminé par ce seul raisonnement. Graessley et Edwards, à partir de données expérimentales sur un certain nombre de polymères, ont indiqué qu'il devait se situer dans la gamme:

$$2 \leq \alpha \leq 2,3 \quad (3.204)$$

D'autres auteurs ont fait des hypothèses plus restrictives sur la nature des enchevêtrements, qui conduisent à assigner à l'exposant α une valeur définie. Nous présentons maintenant ces approches.

Modèles plus spécifiques

Comme l'ont montré Colby, Rubinstein et Viovy [49], un certain nombre de modélisations des enchevêtrements sont des spécifications particulières du modèle de Graessley et Edwards présenté ci-dessus. Les hypothèses supplémentaires introduites conduisent chaque fois à une valeur particulière de l'exposant α (équation 3.201).

Kavassalis et Noolandi [50, 51, 52] et Lin [53] ont suggéré qu'un enchevêtrement était caractérisé par un nombre fixe de brins présents dans un volume Λ_e^3 (équation 3.194):

$$x_e \equiv x_e^0 \quad (3.205)$$

Cette hypothèse supplémentaire fixe la valeur de l'exposant $\alpha = 3$ et celle de la constante $K_1 = K/(x_e^0)^2$.

Dans une autre direction, plusieurs auteurs [45, 54, 55, 56] ont émis l'hypothèse qu'un enchevêtrement subi par une chaîne était dû à un nombre fixé n_c de contacts avec d'autres brins de chaîne. Le nombre de segments de Kuhn le long d'un brin est $N_e = n_e/C_\infty$; le nombre de contacts binaires avec d'autres segments de Kuhn est proportionnel à la fraction volumique $\phi = cv_0$:

$$N_e cv_0 \equiv n_c \quad (3.206)$$

Cette condition correspond ³⁷ à un exposant $\alpha = 2$ et à une constante $K_1 = K v_0 / (n_c l^3 C_\infty^2)$.

Enfin, Colby et Rubinstein [57] ont fait l'hypothèse qu'un enchevêtrement était déterminé par un nombre fixe de contacts binaires dans un volume Λ_e^3 :

$$x_e N_e cv_0 \equiv n_c \quad (3.207)$$

Cette hypothèse conduit à un exposant $\alpha = 7/3$ et à une constante $K_1 = K [v_0 / (l^3 C_\infty^2 n_c)]^{2/3}$.

³⁷Cette valeur de α avait été envisagée par Graessley et Edwards [48].

Validité des modèles

Les mesures rhéologiques sur ce sujet ³⁸ ne fournissent pas une indication claire de l'exposant réel α . En fait, les lois d'échelles sont sans doute insuffisantes pour traiter ce problème. Comme l'a indiqué Helfand ³⁹, il y a en effet deux longueurs caractéristiques, la longueur de Kuhn b et la distance typique $(cl)^{-1/2}$ entre brins de chaîne: les lois d'échelle fournissent la forme de l'équation 3.200, mais ne renseignent pas sur la forme de la fonction g (la forme en loi de puissance constitue une hypothèse supplémentaire). Les autres caractéristiques des chaînes doivent peut-être aussi être prises en compte.

3.4.4 Prédictions des modèles de reptation

Le concept de reptation a permis de donner une première interprétation de plusieurs résultats de rhéologie des polymères fondus. Certaines variantes ont également été proposées. Nous présentons ici certaines prédictions de ce que l'on peut appeler collectivement les modèles de reptation.

Temps de relaxation d'un fondu enchevêtré

Les modèles de reptation assimilent le temps de relaxation d'un fondu au temps de reptation des chaînes (équation 3.186):

$$\tau_{\text{relax}} = T_{\text{rep}} \propto N^3 \quad (3.208)$$

En réalité, la dépendance vis-à-vis de la longueur des chaînes est un peu plus élevée (paragraphe 2.1.2):

$$\tau_{\text{relax}} \propto N^{3,4} \quad (3.209)$$

Viscosité d'un fondu enchevêtré

Le modèle de reptation le plus simple permet de prédire une variation de la viscosité du fondu comme le cube de la longueur N des chaînes, dès lors que $N \geq N_e$ (au lieu de l'exposant 3,4 attendu, voir paragraphe 2.1.2):

$$\eta_N \propto N^3 \quad (3.210)$$

Il y a quelques années encore, on présentait la viscosité comme le produit d'un module élastique proportionnel à la concentration en points d'enchevêtrement, et du temps de reptation (équation 2.16):

$$\eta_N = G \cdot T_{\text{rep}}(N) \simeq \frac{kT}{N_e a^3} \cdot \tau_0 \frac{N^3}{N_e} \quad (3.211)$$

En 1991, de Gennes a présenté un calcul direct de la viscosité [59]. Nous présentons ici brièvement ce raisonnement. La figure 3.52 représente une chaîne N dans le fondu, son centre de gravité G (l'origine de l'axe z est choisie en G) et le profil de vitesse au voisinage

³⁸On pourra se référer à la revue [58] et aux références citées.

³⁹Helfand 1986, cité par Colby et Rubinstein [49].

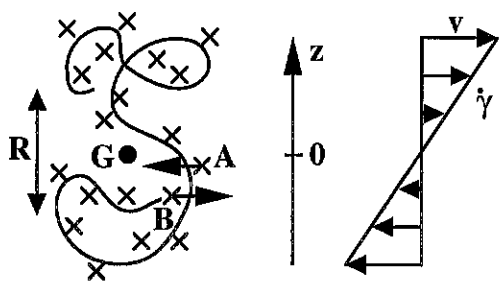


Figure 3.52: Chaîne dans un fondu enchevêtré en cisaillement (centre de gravité placé à l'origine). Le profil de vitesse est indiqué. C'est la vitesse typique du centre de gravité des chaînes qui sont au contact de la molécule considérée.

Figure 3.52: A chain in an sheared, entangled melt (its centre of gravity is located at the origin), with indicated velocity profile. The fluid velocity corresponds to the typical velocity of those chains that are in contact with the test molecule.

de la chaîne (taux de cisaillement $\dot{\gamma}$); les croix sont les obstacles qui constituent son tube (autres chaînes du fondu). Chacune des chaînes qui constituent un obstacle pour la chaîne N , a son centre de gravité à une altitude z , positive ou négative, de l'ordre de son rayon de giration R . Chacune de ces chaînes est donc animée d'une vitesse horizontale, vers la droite ou vers la gauche, de l'ordre de:

$$v \simeq R\dot{\gamma} \quad (3.212)$$

La vitesse relative de deux obstacles consécutifs A et B de la chaîne N est donc de l'ordre de v . Le mouvement de ces obstacles a un effet dramatique sur le tube de la chaîne N : il est en quelque sorte *pincé* par leur mouvement antagoniste. La chaîne N est donc contrainte de coulisser dans son tube pour éviter ce pincement. Le temps t_s imparti pour ce mouvement est celui que mettent les obstacles (A , B , etc...) pour parcourir un diamètre de tube $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ (équation 3.175):

$$t_s = \frac{aN_e^{1/2}}{v} \quad (3.213)$$

Pendant ce temps, la chaîne N coulissera à une vitesse curviligne V_{tube} sur toute la longueur $L_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e}aN_e^{1/2}$ de son tube (équation 3.185):

$$t_s = \frac{L_{\text{tube}}}{V_{\text{tube}}} = \frac{N}{N_e} \cdot \frac{aN_e^{1/2}}{V_{\text{tube}}} \quad (3.214)$$

Ce mouvement curviligne à grande vitesse,

$$V_{\text{tube}} = \frac{N}{N_e}v, \quad (3.215)$$

donne lieu à une dissipation:

$$T\dot{S}_{\text{chaîne}} = N\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 \quad (3.216)$$

Le nombre de chaînes par unité de volume est $1/(Na^3)$; la dissipation par unité de volume s'écrit donc:

$$T\dot{S} = \frac{1}{Na^3} \cdot N\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 = \frac{\zeta_0}{a^3} \cdot \left(\frac{N \cdot (aN^{1/2}\dot{\gamma})}{N_e} \right)^2 \quad (3.217)$$

Par ailleurs, la dissipation est reliée au taux de cisaillement et à la viscosité par la relation classique:

$$T\dot{S} = \eta_N \dot{\gamma}^2 \quad (3.218)$$

La viscosité du fondu est donc donnée, en fonction de la viscosité $\eta_0 = \zeta_0/a$ d'un liquide de monomères, par l'expression:

$$\eta_N = \frac{N^3}{N_e^2} \eta_0 \quad (3.219)$$

Le temps t_s mis par la chaîne N pour coulisser est en réalité supérieur à son temps de reptation, du moins pour de faibles taux de cisaillement. Le mécanisme décrit ci-dessus doit donc être compris comme un processus moyen qui se superpose comme une dérive au mouvement diffusif de reptation. Cette distinction sera présentée plus en détail dans le chapitre 5 consacré au glissement. En effet, la force f_V exercée sur une chaîne greffée par chaque molécule coulissante s'évalue selon un calcul tout-à-fait similaire à celui présenté ci-dessus (paragraphe 5.3.1).

Fluctuations de longueur du tube

La critique principale adressée au modèle simple de reptation concerne le temps de relaxation du fondu. Le modèle de reptation prédit un exposant 3 (équation 3.208), alors que les mesures fournissent un exposant plus élevé, voisin de 3,4 (équation 3.209 et paragraphe 2.1.2).

Aujourd'hui, l'interprétation dominante est que la valeur augmentée de l'exposant provient d'un effet de taille finie dû aux fluctuations de longueur de la chaîne dans son tube.

En effet, ces fluctuations ne sont pas prises en compte dans le modèle initial: la longueur du tube, donnée par l'équation 3.185, est exactement proportionnelle à la longueur de la chaîne, constituée de N/N_e blobs de taille Λ_e . Dans une approche plus précise, la longueur du tube fluctue typiquement d'une quantité voisine du rayon de giration de la chaîne:

$$|L - \langle L \rangle| \simeq R_0 = aN^{1/2} \quad (3.220)$$

Puisque la longueur L du tube est linéaire en N , les fluctuations décroissent en valeur relative, comme $1/N^{1/2}$. Des simulations numériques [60, 61, 62, 63] prenant en compte les fluctuations du tube ont mis en évidence un exposant 3,4. Pour un tel problème à une chaîne, la valeur asymptotique de 3 ne pourrait être obtenue que pour des longueurs de chaîne astronomiques.

La prise en compte des fluctuations de longueur du tube permet donc de prédire une variation du temps de reptation comme:

$$T_{\text{rep}}^{\text{fluct}}(N) \propto N^{3+\beta} \quad (3.221)$$

où la correction β est de l'ordre de 0,4. Corrélativement, la constante de diffusion est modifiée:

$$D^{\text{fluct}} = \frac{R_0^2}{T_{\text{rep}}^{\text{fluct}}} \propto N^{-2-\beta} \quad (3.222)$$

Ce second résultat (équation 3.222) diffère des résultats expérimentaux concernant les fondus:

$$\tau_{\text{fondu}} \propto N^{3+\beta} \quad (3.223)$$

$$D_{\text{fondu}} \propto N^{-2} \quad (3.224)$$

Un essai d'explication de la différence entre les équations 3.222 et 3.224 a été proposé par Rubinstein et Obukhov [64]. Il consiste à distinguer temps de reptation et temps de relaxation des contraintes dans le fondu. Nous en donnons un aperçu ci-dessous.

Effets de mémoire

Les propriétés mentionnées ci-dessus concernant le temps de relaxation d'un fondu et la constante de diffusion d'une chaîne (équation 3.223 et 3.224) font apparaître que la distance typique Δr parcourue par une chaîne pendant le temps de relaxation est bien supérieure à son rayon de giration:

$$\Delta r^2 = \tau_{\text{fondu}} D_{\text{fondu}} \propto N^\beta \cdot R_0^2 \quad (\beta \simeq 0,4) \quad (3.225)$$

En d'autres termes, la chaîne diffuse sur plusieurs fois sa propre taille, sans pour autant que la contrainte soit relaxée dans le fondu. Il faut donc supposer [64] que la mémoire de la conformation de la chaîne demeure présente même lorsqu'elle a quitté une région.

En revanche, si l'on considère une solution enchevêtrée de polymère, on constate que le temps de relaxation de la solution et la constante de diffusion d'une chaîne varient avec N de manière différente ⁴⁰:

$$\tau_{\text{sol}} \propto N^{3+\beta} \quad (3.226)$$

$$D_{\text{sol}} \propto N^{-2-\beta} \quad (3.227)$$

où $\beta \simeq 0,5$. Le modèle de reptation à une chaîne, compte tenu des fluctuations de longueur du tube (équation 3.221 et 3.222), rend donc compte des résultats expérimentaux (ci-dessus) concernant les solutions enchevêtrées, puisqu'en particulier la relation 3.225 est vérifiée. L'effet de mémoire est donc plus important dans le polymère fondu: il doit être lié à l'incompressibilité.

Fondée sur ce constat, l'idée principale du modèle de Rubinstein et Obukhov [64] est la suivante. Lors de la reptation d'une chaîne, un transfert de masse (et de volume) s'effectue entre l'une et l'autre extrémités du tube. Dans le fondu, incompressible, cette variation de volume est absorbée très rapidement (à la vitesse du son) par de petits mouvements des brins de chaîne environnants. Ce faisant, le réseau d'enchevêtrements du fondu est distordu dans cette région. L'idée de Rubinstein et Obukhov est que les autres chaînes en reptation viennent s'adsorber sur la trace ainsi laissée sous forme d'une distorsion du

⁴⁰Voir [64] et les références 28, 29 et 30 de cet article.

réseau, et qu'elles perpétuent ainsi une mémoire de la conformation initiale de la chaîne. Il s'ensuit que le temps τ_{relax} de relaxation des contraintes est supérieur au temps T_{rep} de diffusion des chaînes.

Nous présentons ci-dessous leurs calculs et formulons ensuite une critique. Lorsque la chaîne considérée repste d'environ un blob Λ_e , elle libère un volume exclu:

$$V_e = N_e a^3 \quad (3.228)$$

Si l'on suppose possible un traitement continu, le champ de déplacement du réseau s'écrit

$$\delta r \simeq V_e / (4\pi r^2), \quad (3.229)$$

où r est la distance à l'extrémité du tube. Le champ de déformation s'obtient par différentiation:

$$\epsilon = \frac{\partial \delta r}{\partial r} \simeq -\frac{V_e}{2\pi r^3} \quad (3.230)$$

Le module élastique du réseau est donné par:

$$G \simeq \frac{kT}{N_e a^3} \quad (3.231)$$

L'énergie élastique de déformation du réseau s'écrit donc:

$$E(N_e) = \int \{G\epsilon^2/2\} d^3r \simeq \frac{kT}{N_e^{1/2}} \quad (3.232)$$

Dans cette expression, on a effectué l'intégration en dehors du blob extrême du tube, de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$ (équation 3.175), car le module élastique n'a de sens qu'aux échelles plus grandes que Λ_e . Si la chaîne rampe plus loin (S monomères au lieu de N_e), l'énergie de déformation du réseau est additive:

$$E(S) = \frac{S}{N_e} E(N_e) = kT \frac{S}{N_e^{3/2}} \quad (3.233)$$

La mémoire de la conformation initiale est conservée par l'adsorption d'une autre chaîne B en reptation sur la trace laissée par la chaîne A considérée (figure 3.53). L'extrémité la plus proche d'une autre chaîne se situe en moyenne à la distance:

$$d = (Na^3)^{1/3} = aN^{1/3} \quad (3.234)$$

Dans un premier temps donc, la chaîne B dont l'extrémité est la plus proche va ramper au voisinage de l'ancien tube laissé vacant, pour soulager la déformation élastique du réseau, et ceci sur une distance de l'ordre de d (au-delà, une autre chaîne C prend en général la relève, figure 3.53). La précision avec laquelle la nouvelle chaîne B suit la trace (emprunte l'ancien tube) de la chaîne A est donnée par une distance d_{tr} , équivalente à une taille de blob dans une situation d'adsorption faible sur une surface (puisque le tube est une marche aléatoire idéale, de dimension fractale égale à 2, voir la référence [65]), avec une énergie d'adsorption par site (de taille Λ_e) égale à $E(N_e)$ (équation 3.232). Ainsi,

$$d_{\text{tr}} \simeq \frac{\Lambda_e kT}{E(N_e)} \simeq N_e^{1/2} \Lambda_e = aN_e \quad (3.235)$$

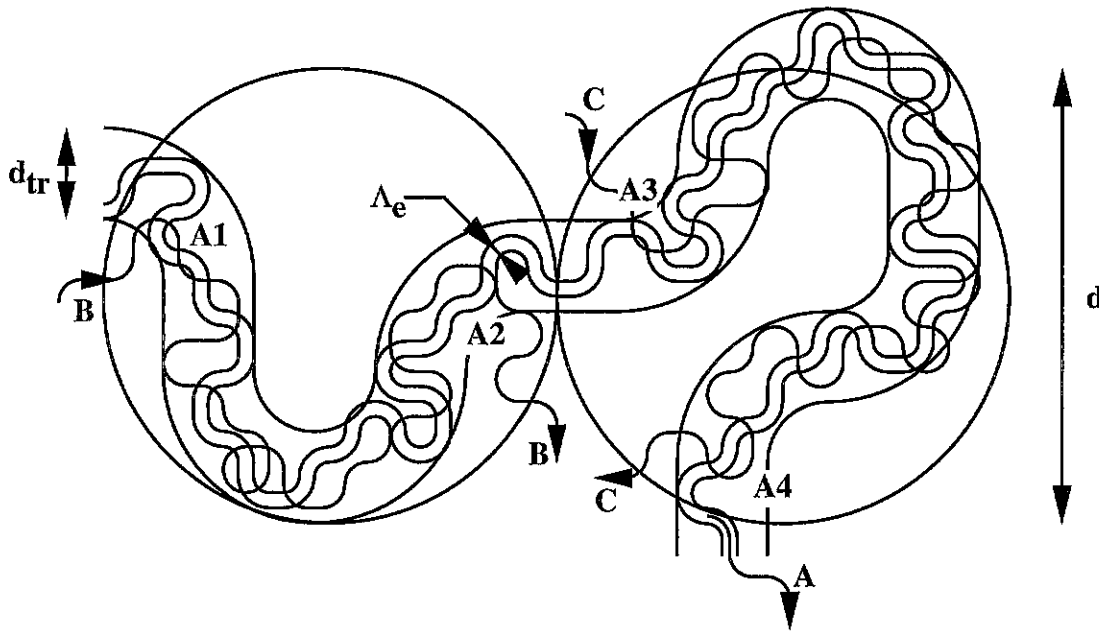


Figure 3.53: Le réseau est distordu au voisinage du tube de la chaîne A lorsqu'elle diffuse au loin. L'extrémité de chaîne la plus proche est située à la distance $d \simeq aN^{1/3}$. La reptation des chaînes voisines B et C les conduit à s'adsorber, avec la précision d_{tr} , sur la trace laissée par la chaîne A .

Figure 3.53: The transient network is distorted in the vicinity of the tube of chain A as it diffuses away. The closest chain end is located at a distance $d \simeq aN^{1/3}$. During their reptation, neighbouring chains B and C adsorb (with precision d_{tr}) on the trail of chain A .

Ainsi, la chaîne B se substitue (à la précision d_{tr}) à la chaîne A , dans le tronçon A_1A_2 de son tube (figure 3.53); plus loin, la chaîne C intervient dans le tronçon A_3A_4 . On peut donc estimer que la mémoire du tube initial est conservée sur ces tronçons A_1A_2 et A_3A_4 , mais qu'elle est perdue sur les tronçons du type A_2A_3 . Lors d'une reptation complète de la chaîne A , le nombre d'événements de relaxation complète de type A_2A_3 est le nombre d'excursions de longueur d (équation 3.234). Une telle excursion correspond à $d^2/a^2 = N^{2/3}$ monomères; au cours d'une reptation complète (durée $T_{rep}(N)$), les excursions de cette échelle sont donc au nombre de:

$$n(d) = \left(\frac{N}{N^{2/3}} \right)^2 = N^{2/3} \quad (3.236)$$

La longueur totale des tronçons de type A_2A_3 totalement relaxés pendant le temps $T_{rep}(N)$ est donc proportionnel à $n(d) = N^{2/3}$, alors que la longueur totale du tube est proportionnelle à N (équation 3.185). Le nombre de reptations complètes nécessaires pour que la trace initiale soit entièrement relaxée est donc proportionnel à:

$$\frac{\tau_{relax}}{T_{rep}} \simeq \frac{L_{tube}}{n(d) \cdot d_{tr}} \propto N^{1/3} \quad (3.237)$$

Ainsi, le temps τ_{relax} de relaxation du fondu est supérieur au temps T_{rep} de diffusion des chaînes. D'une part, on a donc bien un temps caractéristique du fondu dont la variation avec la longueur des chaînes est donnée par:

$$\tau_{relax} \propto N^{3+1/3}, \quad (3.238)$$

en accord avec l'équation 3.223. D'autre part, la constante de diffusion des chaînes est inchangée par rapport au modèle de reptation:

$$D = \frac{R_0^2}{T_{rep}} \propto N^{-2}, \quad (3.239)$$

en accord avec l'équation 3.224.

L'approche de Rubinstein et Obukhov [64], que nous avons présentée ci-dessus, n'est cependant pas entièrement satisfaisante. Nous formulons maintenant quelques critiques, sans toutefois être en mesure de proposer une description alternative du phénomène.

Tout d'abord, l'approche Rubinstein-Obukhov décrit un schéma qui s'appuie sur une hiérarchie d'échelles spatiales. Le rayon de giration R_0 des molécules est supérieur à la distance d (équation 3.234) entre extrémités de chaînes, elle-même supérieure à la précision d_{tr} avec laquelle la trace de la première chaîne est suivie par les autres (équation 3.235), elle-même supérieure au diamètre Λ_e du tube (équation 3.175). Cette hiérarchie d'échelles s'écrit:

$$aN^{1/2} \geq aN^{1/3} \geq aN_e \geq aN_e^{1/2} \quad (3.240)$$

La première et la dernière inégalités sont toujours vérifiées. En revanche, la deuxième s'écrit:

$$N \geq N_e^3 \quad (3.241)$$

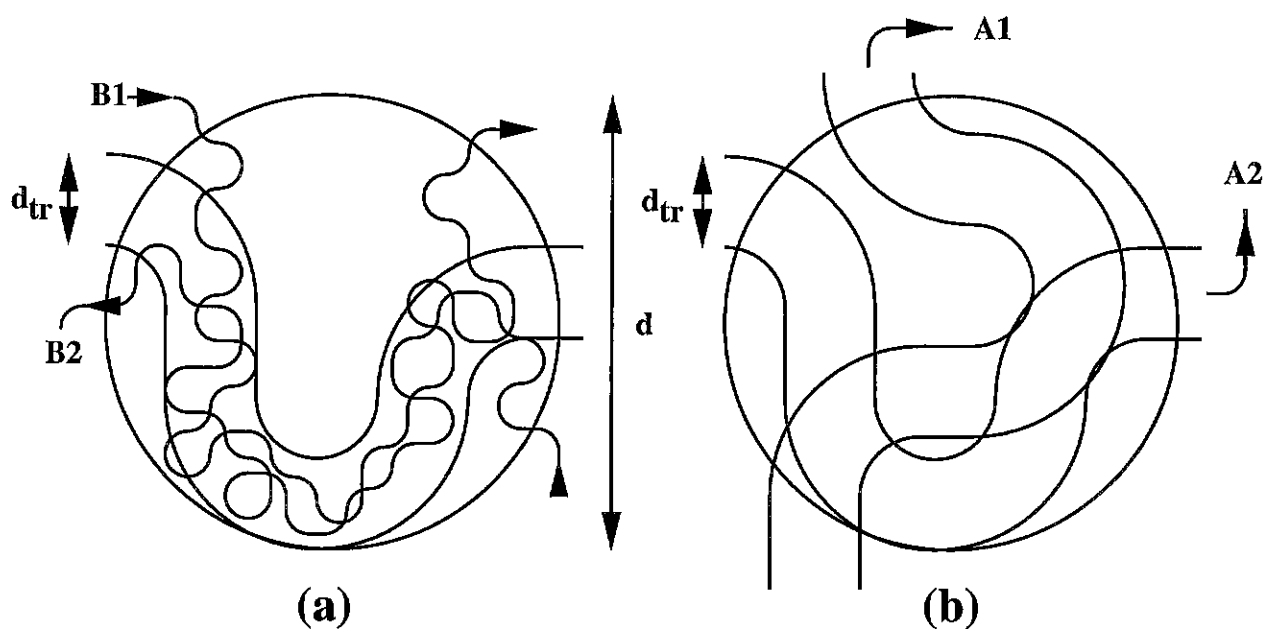


Figure 3.54: Critique du modèle de Rubinstein et Obukhov [64]. (a) Dans une même zone de taille $d \simeq aN^{1/3}$, rien n'empêche plusieurs chaînes (B , B_2 , etc) de s'adsorber successivement sur la trace de la chaîne A . (b) Mais pendant ce temps, d'autres chaînes (A_2 par exemple) laissent également une trace dans la zone de taille d ; dès lors, il ne peut plus y avoir adsorption préférentielle sur la trace de l'une d'elles seulement.

Figure 3.54: Critics on the model by Rubinstein and Obukhov [64]. (a) In one zone of size $d \simeq aN^{1/3}$, several chains (B , B_2 , etc) may adsorb in turn on the trail of chain A . (b) Meanwhile, other chains (for instance, A_2) also leave a trail in the zone of size d ; hence, no preferential adsorption on one of their respective trails is possible.

La description proposée par Rubinstein et Obukhov s'applique donc, implicitement, seulement aux fondus de chaînes très longues, très difficiles à obtenir en pratique ⁴¹. Pourtant, les écarts d'exposant par rapport au modèle simple de reptation existent dès les petites masses moléculaires, juste au-dessus de la masse d'enchevêtrement. Le modèle proposé n'est donc pas satisfaisant sur ce point.

Une deuxième critique concerne la façon d'évaluer le degré de mémorisation de la conformation initiale. S'il est vrai qu'aucune chaîne n'est venue relaxer le tronçon A_2A_3 du tube initial (figure 3.53), il est non moins vrai que la chaîne B , par exemple, n'a soulagé la contrainte du réseau le long du tube initial qu'en quelques endroits (1, 2,...) du tronçon A_1A_2 . La partie relaxée du tube initial, supposée constituée des seuls tronçons de type A_2A_3 , est donc largement sous-estimée.

Une troisième critique s'inspire de la précédente. Puisque la chaîne B n'a relaxé le tube initial qu'en quelques endroits du tronçon A_1A_2 , une chaîne B_2 traversant ultérieurement cette région devrait avoir tendance, elle aussi, à s'adsorber sur la trace de la chaîne A ,

⁴¹Nous verrons plus loin (paragraphe 5.4.6) une liste des poids moléculaires réels correspondant à la formule $N = N_e^2$: ils sont déjà hors de portée pour la plupart des polymères usuels.

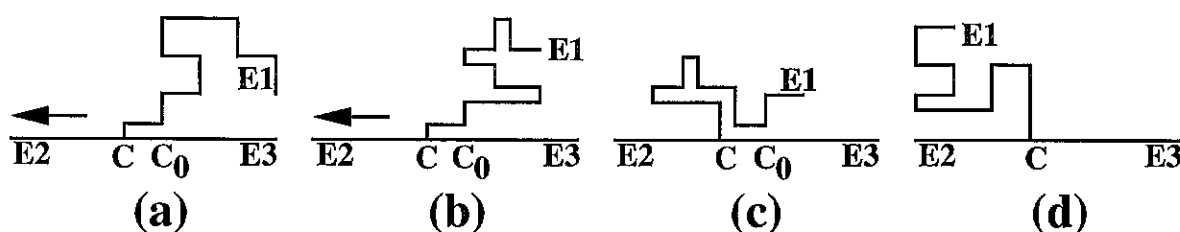


Figure 3.55: Conformations successives d'un polymère branché dans un réseau. Pour que le point de branchement puisse aller de C_0 à C sans perte d'entropie pour le polymère (segment C_0C en double brin), le bras $E1$ se rétracte, en passant par des conformations en *cactus*, avant de reprendre une conformation typique.

Figure 3.55: Successive conformations of a branched polymer in a network. For branching point C_0 to move to point C without any entropy loss (double strand in segment C_0C) for the molecule, arm $E1$ has to retract, adopting *cactus* shaped conformations, before it takes a more typical conformation again.

dont une faible fraction seulement a été relaxée (figure 3.54a). Mais un tel schéma souffre d'incohérence: si plusieurs chaînes s'adsorbent successivement sur la trace de la chaîne A , cela signifie *a contrario* que plusieurs chaînes (A_2, \dots) ont laissé une trace comme la chaîne A , pendant le même temps (figure 3.54b). Dès lors, pourquoi les chaînes qui s'introduisent dans la région (B, B_2, \dots) s'adsorbent-elles préférentiellement sur la seule trace de la chaîne A ?

On le voit, même si le mécanisme proposé est très séduisant, il serait nécessaire de l'adapter pour pallier les incohérences indiquées ci-dessus.

3.4.5 Reptation et polymères branchés

Quelques aspects de la reptation des molécules linéaires ont été présentés dans les paragraphes précédents. Le mouvement des polymères branchés est très différent. En 1975, de Gennes a montré [66] que la relaxation d'un polymère branché dans un réseau fixe s'effectue beaucoup plus lentement que celle d'une chaîne linéaire. Depuis, de nombreux auteurs ont précisé et généralisé ce résultat. Nous donnons ici quelques éléments de ces travaux.

Un polymère branché peut relaxer sa conformation de deux manières:

- Chacun des bras de l'objet peut se rétracter et choisir une autre conformation (figure 3.55).
- Le milieu peut relaxer autour de lui: les chaînes environnantes qui constituent le tube de chacun des bras peuvent se renouveler et constituer peu à peu un tube ayant une conformation renouvelée (figure 3.56).

Le premier mécanisme est celui décrit par de Gennes dans son article original [66]. Il est dominant si le milieu est un fondu linéaire de très haut poids moléculaire, ou bien un réseau réticulé. En revanche, si la reptation des chaînes linéaires environnantes est suffisamment rapide, le second mécanisme, appelé *renouvellement du tube*, peut devenir

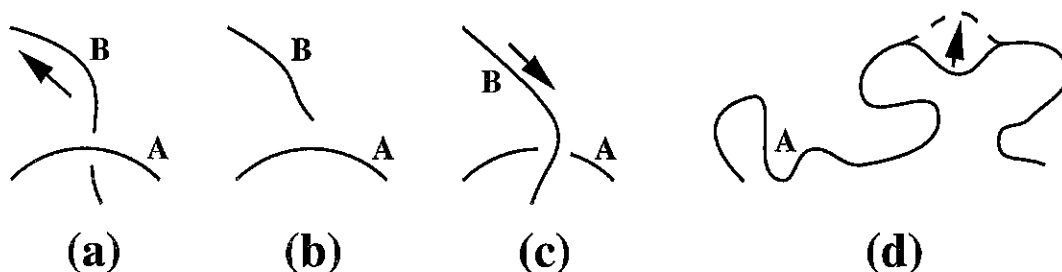


Figure 3.56: Renouveau du tube. (a, b, c) Au voisinage d'une portion de la chaîne A, la reptation de la chaîne B donne lieu à une inversion de contrainte topologique entre ces deux chaînes à cet endroit. (d) De tels mécanismes répétés sont à l'origine d'une fluctuation latérale du tube de la chaîne A.

Figure 3.56: Tube renewal. (a, b, c) In the vicinity of a section of chain A, the reptation of chain B leads to the inversion of the local topological constraint between these two chains. (d) Such repeated processes result in lateral fluctuations of the tube of chain A.

prépondérant; il fait l'objet d'un développement ultérieur (paragraphe 5.5.2). Nous nous intéressons ici seulement au premier mécanisme.

Considérons tout d'abord une étoile à trois branches. Dès lors que la longueur des bras est plusieurs fois supérieure à la masse d'enchevêtrement, un mouvement de simple reptation est impossible. En effet (figure 3.55a), un tel mouvement imposerait une conformation en double brin (segment C_0C') fortement défavorable du point de vue entropique. Au lieu de cela, chaque brin relaxe sa conformation en repassant par le point de branchement, en passant par des conformations qui comportent des *cactus*, doubles brins ramifiés (figure 3.55b et c), avant d'atteindre une autre conformation typique (figure 3.55d) dans laquelle le point de branchement a pu bouger d'environ une maille du réseau depuis la configuration initiale (de C_0 à C).

Ce type de relaxation est très lent, notamment du fait que les conformations intermédiaires, qui comportent des tronçons en double brin (tels que C_0C'), sont entropiquement défavorables, c'est-à-dire moins nombreuses. Il est établi que le temps de relaxation varie de façon exponentielle avec la longueur des bras:

$$\tau_{\text{br}} \simeq \tau(N) \exp\{-\beta N\} \quad (3.242)$$

Le préfacteur $\tau(N)$ est de l'ordre d'une puissance de N ; sa variation est donc négligeable devant celle de l'exponentielle. Le préfacteur numérique β , dans l'exponentielle, n'est pas connu avec certitude. Retenons en tout cas que le temps de relaxation d'un polymère branché par réarrangement des bras est beaucoup plus long que le temps de reptation d'une chaîne linéaire de masse comparable:

$$\tau_{\text{br}}(N) \gg T_{\text{rep}}(N) \quad (3.243)$$

Les considérations qui précèdent, concernant un polymère branché, peuvent s'appliquer à une chaîne linéaire greffée à une paroi solide. Afin de démontrer l'analogie indiquée, remarquons que le bras d'une étoile entraînée à la vitesse V à travers un réseau d'obstacles (fondu de longues chaînes par exemple, figure 3.57a) est dans la même situation qu'une

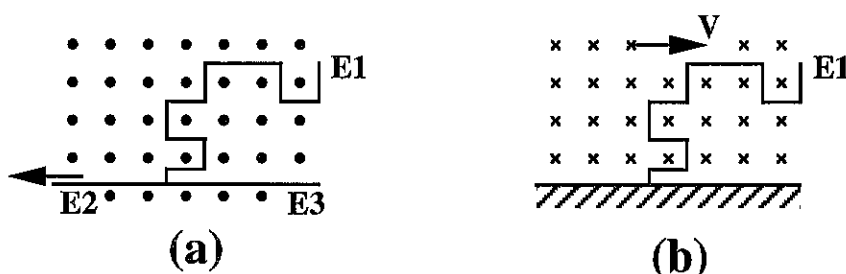


Figure 3.57: Deux situations analogues pour la dynamique de l'extrémité E_1 . (a) E_1 est le bras d'une étoile tirée à travers un fondu par un autre bras E_2 . (b) E_1 est une chaîne greffée soumise à un écoulement de fondu.

Figure 3.57: Two similar situations for the dynamics of end E_1 . (a) E_1 is one arm of a polymer star whose arm E_2 is being pulled through a melt. (b) E_1 is a grafted chain subjected to melt flow.

chaîne greffée soumise à l'écoulement d'un fondu (figure 3.57b). Le temps de relaxation d'une chaîne greffée par ce seul mécanisme de réarrangement est donc exponentiellement long, comme pour un polymère branché (équation 3.242 ci-dessus) ⁴².

Le mécanisme de réarrangement des bras d'un polymère branché ou de chaînes linéaires greffées est très long (équation 3.243). Le mécanisme de renouvellement du tube, dû à la reptation des chaînes environnantes, est bien souvent plus rapide et donc prépondérant lorsque celles-ci sont linéaires ⁴³. En revanche, dans un fondu de polymères branchés, les molécules environnantes ne peuvent pas relaxer plus vite, puisqu'elles-mêmes sont branchées. La relaxation se fait alors progressivement, depuis les extrémités de chaînes jusqu'au plus près des points de branchement, dans une hiérarchie bien précise de mécanismes assez bien séparés temporellement (puisque les temps sont exponentiellement longs, équation 3.242). Ces relaxations successives donnent lieu à un élargissement progressif du diamètre effectif de tube au cours du temps (puisque les extrémités libres ne jouent plus aucun rôle d'enchevêtrement aux échelles de temps suffisamment longues, du fait de leur propre relaxation). Une étude détaillée de ces mécanismes dépasserait le cadre de cette présentation; on pourra consulter la référence [67] et les travaux qui y sont cités.

⁴²Ce résultat nous servira dans l'étude du glissement d'un fondu sur une surface greffée, au chapitre 5.

⁴³Le mécanisme de renouvellement du tube fait l'objet du paragraphe 5.5.2.

Partie II

Statique et dynamique de chaînes greffées

Chapitre 4

Statique de chaînes greffées

Résumé

Nous donnons certains éléments de la statique des chaînes polymères greffées à une surface solide (brosse polymère), et de la statique des polymères en étoile (une étoile est par maints aspects similaire à une brosse).

Nous présentons ainsi leur statique en bon solvant (brosse Alexander-de Gennes, brosse Milner-Witten-Cates, étoile de Daoud-Cotton), ainsi que leur statique en fondu compatible et en fondu incompatible. Nous étudions enfin plus spécifiquement la longueur de pénétration d'un fondu dans une brosse lorsque les chaînes de la brosse sont greffées de manière très serrée et que la pénétration du fondu est seulement partielle.

Abridged English version

Various configurations of polymer chains at interfaces exist. We here only consider polymer brushes (linear chains are end-grafted at a solid interface). We also study star polymers, whose static behaviour is very similar to that of a brush.

4.1 Brushes and stars: definitions and ways of synthesis

4.1.1 Polymer brushes

A polymer brush is made of linear chains which have no tendency to adsorption on the solid surface, but which are chemically (covalent bond) or physically (block-copolymers) end-grafted to the wall.

The parameters used to describe a brush are the grafting density $\sigma \equiv a^2/D^2$ (where a is the monomer size and D the typical distance between grafting points), and the length N of the grafted chains (N is the number of monomers).

4.1.2 Star polymers

Star polymers are branched macromolecules made of several linear chains (arms) all connected to one point. One way to obtain stars with a great number of arms is to synthesize comb polymers whose side branches are much longer than the skeleton (figure 4.3).

4.2 Grafted chains in good solvent

4.2.1 The Alexander-de Gennes brush description

We present the scaling description of the polymer brush in good solvent, due to Alexander and to de Gennes. All chain ends are supposed to be located at the same altitude above the solid surface. Chains have the conformation of a string of blobs, stretched away from the surface. The Flory energy (equation 4.2) will be used throughout this study.

4.2.2 The Milner-Witten-Cates brush description

This is a self-consistent field approach. A distribution $\epsilon(\rho)$ of chain end positions is derived. A parabolic density profile is obtained.

4.2.3 The Daoud-Cotton star description

Daoud and Cotton presented a scaling description of a star (f arms with N monomers each) in a good solvent, very similar to the Alexander-de Gennes description of a brush. Here, the blob size increases with the distance to the center of the star.

4.3 Brushes and stars in melts

4.3.1 A brush in a compatible melt

The conformation of a brush immersed in a chemically identical melt was studied by de Gennes and by Aubouy, Fredrickson, Pincus and Raphaël. The different regimes are

indicated on figure 4.9.

4.3.2 A star in a compatible melt

Depending on the number f of arms, on their length N and on the melt molecular weight P , the star contains one or several zones. Each zone is characterized by a certain concentration profile and corresponds directly to a certain regime of the brush conformation in a melt (paragraph 4.3.1).

The star is globally dense if the melt molecules are very long or if the number of arms is very high. It is globally swollen if the melt molecules are short. It is globally Gaussian if arms and melt molecules are not very different in size and if the arms are not too numerous.

4.3.3 Brushes and stars in an incompatible melt

Transposing the results of paragraph 3.2.5 to a brush and to a star, we obtain a regime of marginal incompatibility. In this regime, the brush height and the star radius of gyration scale as $\chi^{-1/2}$.

4.4 Dry brush and penetration length

A brush exposed to a compatible melt adopts a dry conformation (it expels almost all melt molecules) if its grafting density is sufficiently high. This situation corresponds to regime 5 of figure 4.9.

Even if the brush is dense, the interface between the brush and the melt is not sharp, but rather extended over a thickness λ . This arises as a balance between entropic effects from the melt (which tend to broaden the interface) and the elastic energy of the brush (which tends to reduce the interface width).

4.4.1 Brush elastic energy

Due to incompressibility of the molten polymer, partial penetration of the melt inside the brush implies that a fraction of the brush mass be displaced into the melt. Since the brush chains are grafted, this mass displacement implies that they are stretched further away from the solid surface. We calculate the elastic cost associated with this extra stretching. The starting point is the description of the polymer brush by Milner, Witten and Cates.

One method for working out the elastic cost is based on the Milner-Witten-Cates self-consistent potential (equation 4.88). Another method is to carry out a convolution of the elastic energy of an unperturbed brush with the concentration profile (equation 4.91). This convolution method relies on a special property of the Milner-Witten-Cates solution for the brush (equations 4.94 to 4.110).

4.4.2 Penetration length and interface structure

From the elastic cost for the brush extra stretching and from entropic terms for the melt molecules (described in chapter 3, equations 3.120 and 3.123), it is possible to deduce the

penetration length λ . Two regimes appear, depending on the length of the melt molecules (equations 4.113 and 4.114).

From the elastic cost and using scaling assumptions on the melt interfacial energy (equation 4.116), it is also possible to deduce the penetration length.

If an incompatible melt is used, another regime appears, in which the penetration length is determined by the enthalpic repulsion between the brush and the melt instead of the elastic energy of the brush.

The scaling description of the dry brush leads to a value λ_s of the penetration length which is smaller than the values obtained above. The reason for this fact is that in the Milner-Witten-Cates approach, the chains are less stretched in the vicinity of their free ends. As a result, the brush outer edge is more easily deformed and penetrated by the melt.

4.4.3 Static wetting properties

We show that in regime 5b (short melt molecules), wetting is complete although penetration is partial.

In wetting situations, the penetration of the melt inside the brush is an essential parameter of the spreading dynamics.

Introduction

Les chaînes polymères peuvent être présentes aux interfaces sous différentes formes: polymères greffés ou adsorbés à une surface solide, tensioactifs ou copolymères à une interface liquide (avec de nombreuses géométries d'interfaces auto-organisées). On pourra se référer à la synthèse récente de Halperin, Tirrel et Lodge sur ce sujet [68].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'une part à un cas particulièrement simple de polymère linéaire greffé à une interface solide, la *brosse polymère*, et d'autre part à un cas de molécule branchée très bien caractérisée: le polymère en étoile. Comme nous le montrerons dans ce chapitre, le comportement statique de l'étoile est en effet très analogue à celui de la brosse.

Après quelques mots sur l'obtention de ces objets (section 4.1), nous présentons les grandes lignes de la description de la statique des brosses et des étoiles en bon solvant (section 4.2). Nous nous intéressons ensuite à la statique des brosses et des étoiles dans des conditions où le solvant a été remplacé par un polymère linéaire fondu (section 4.3). Dans le régime des fortes densités de greffage, une brosse expulse presque totalement les molécules du fondu (brosse sèche); celui-ci pénètre tout de même un peu dans la brosse; cette pénétration partielle joue un rôle important dans les phénomènes de mouillage. Nous nous attachons à caractériser cette pénétration (section 4.4).

4.1 Brosses et étoiles: définition et modes d'obtention

4.1.1 Les brosses polymères

Les polymères aux interfaces solides constituent un domaine aux enjeux industriels importants: les suspensions colloïdales que sont les encres et les peintures sont souvent stabilisées par des polymères. La présence de polymères sur une surface solide plane influe également sur les propriétés de mouillage, sur la rhéologie interfaciale (dont un aspect est le glissement d'un fondu sur une surface greffée, étudié au chapitre 5), et sur les propriétés d'adhésion [69, 70].

Les interactions entre le polymère et la surface solide peuvent mener à différentes situations.

Si les monomères sont attirés par la surface, une couche adsorbée se forme, assez désordonnée. En fonction des temps caractéristiques de l'interaction monomère-paroi, on distingue deux types de couches. La couche adsorbée réversiblement (les chaînes adsorbées sont en équilibre avec celles de la solution environnante) a une structure auto-similaire (figure 4.1a), étudiée par de Gennes [11] et plus récemment par Joanny [71]. La structure de la couche adsorbée irréversiblement, au contraire, est fixée par les conditions d'obtention, comme l'a indiqué Guiselin [72]. La conformation d'une telle couche adsorbée irréversiblement est plus dense que celle d'une couche en équilibre; par maints aspects, ses propriétés sont plus proches de celles d'une brosse, comme l'ont montré Aubouy et Raphaël [73, 74, 75].

Lorsque le polymère ne s'adsorbe pas spontanément sur la surface (surface solide neutre

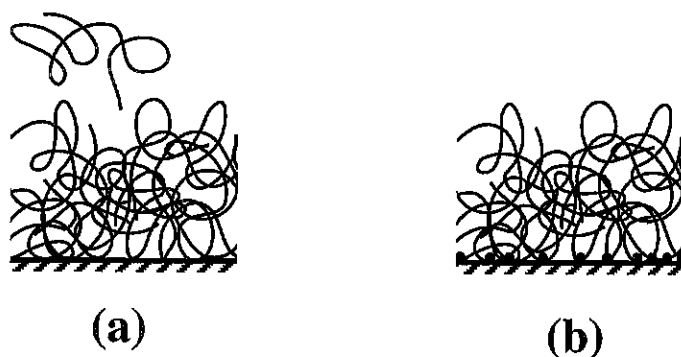


Figure 4.1: Les deux cas limites de couche adsorbée. (a) Couche adsorbée réversiblement: les chaînes de la couche sont en équilibre avec celles de la solution et la structure de la couche est auto-similaire. (b) Couche adsorbée irréversiblement: sa structure est figée depuis son élaboration.

Figure 4.1: Two limits of the adsorbed layer. (a) Reversibly adsorbed layer: the chains in the layer are in equilibrium with those of the solution and the layer structure is self-similar. (b) Irreversibly adsorbed layer: its structure has been frozen since it was prepared.

ou répulsive), on peut cependant obliger une extrémité de chaque chaîne à demeurer ancrée à la surface. La structure obtenue est alors beaucoup plus ordonnée qu'une couche adsorbée; on l'appelle communément une *brosse polymère*. Une telle brosse est représentée sur la figure 4.2. La distance typique entre points de greffage est notée D ; de façon équivalente, $\sigma = a^2/D^2$ désigne la densité de greffage (nombre de chaînes greffées par unité de surface), adimensionnée par la taille a du monomère. La longueur des chaînes greffées est notée N , comme dans tout le reste de ce travail.

L'ancrage des extrémités peut s'obtenir par greffage chimique d'une extrémité réactive sur la surface; un exemple en est donné au paragraphe 5.2.2. Les molécules sont alors ancrées définitivement et il s'agit d'une véritable brosse. Une autre possibilité est d'employer des copolymères diblocs: on peut les choisir en sorte que l'un des blocs s'adsorbe à la surface et constitue une ancre pour l'autre bloc. La brosse obtenue est un peu particulière, en ce sens que sa densité de greffage peut s'ajuster spontanément selon les conditions, et en des temps pas trop longs, par migration dans le plan ou par désorption des copolymères. Une véritable brosse peut cependant être obtenue à partir de copolymères-diblocs si l'on empêche toute migration des copolymères postérieurement à sa préparation. En particulier, les ancres peuvent être à l'état vitreux, la brosse ayant été préalablement fabriquée à plus haute température (voir la méthode de Brown au paragraphe 5.2.2, et également celle de Liu *et al* [76]).

4.1.2 Polymères en étoile

On appelle *polymère en étoile* un polymère branché constitué de plusieurs portions linéaires, les *bras*, raccordées au même point (figure 4.3a). La synthèse de telles étoiles, qui exige une très bonne maîtrise des réactions, est classique depuis déjà une vingtaine d'années sur certains polymères. On se référera à la revue récente de Grest, Fetters et Huang [77].

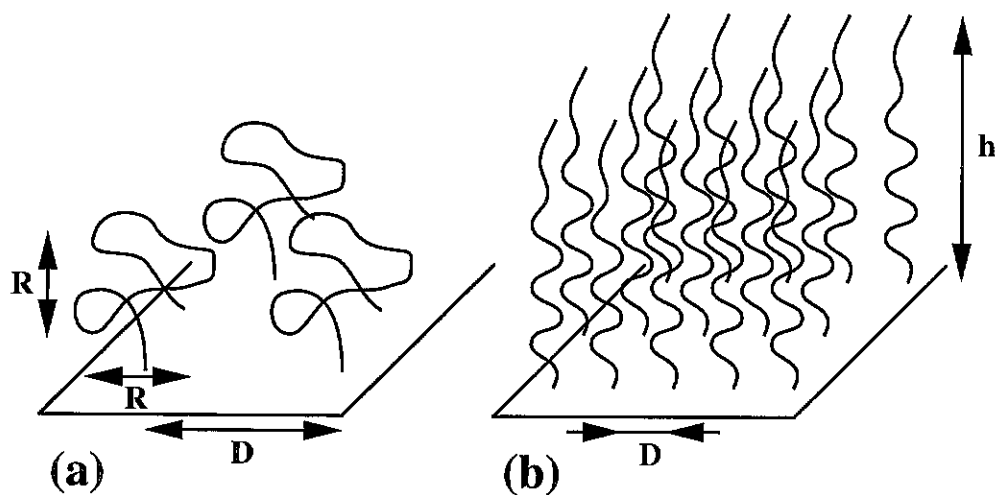


Figure 4.2: Brosse polymère. (a) Régime champignons à faible densité de greffage. (b) Régime étiré (brosse *stricto sensu*) à forte densité de greffage.

Figure 4.2: Polymer brush. (a) Mushroom regime at low grafting densities. (b) Stretched brush (proper brush) at high grafting densities.

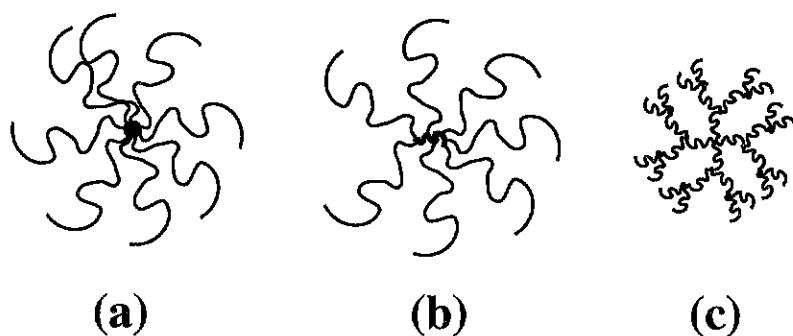


Figure 4.3: (a) Polymère en étoile. (b) Un tel polymère peut s'obtenir sous forme d'un peigne aux bras très longs. (c) Les dendrimères constituent une variété voisine de polymères branchés très bien caractérisés; nous ne les étudions pas ici.

Figure 4.3: (a) Star polymer. (b) Such a star can be obtained as a comb with very long side branches. (c) Dendrimers form a neighbouring class of well-characterized branched polymers. We do not study them.

Remarquons qu'un peigne dont les branches latérales sont beaucoup plus longues que le squelette (figure 4.3b) constitue globalement également un polymère en étoile. Il est possible, par ce biais, d'obtenir des étoiles comportant un grand nombre de bras.

Dans une direction un peu différente, on a synthétisé assez récemment des dendrimères, sortes de réalisations moléculaires d'arbres de Cayleigh: par des réactions successives bien contrôlées, un noyau originel est habillé de bras qui se démultiplient régulièrement (figure 4.3c). En fait, le nombre de générations de l'arbre est vite limité stériquement. L'objet résultant est dense et son comportement est très différent de celui d'une étoile.

Dans tout ce qui suit, nous ne considérerons que les étoiles proprement dites (figure 4.3a et b).

4.2 Chaînes greffées en bon solvant

La structure d'une brosse polymère et les conformations de chaînes greffées résultent de l'équilibre entre deux effets. D'une part, l'interaction entre les monomères des chaînes greffées, médiée par les molécules de solvant, est à l'origine de la pression osmotique qui a tendance à faire gonfler la brosse. D'autre part, l'élasticité des chaînes greffées a pour effet de limiter l'extension de la brosse.

Les modèles théoriques de la brosse polymère utilisent une description plus ou moins précise des conformations qu'adoptent les chaînes. La première description classique, en lois d'échelle, est due à Alexander et à de Gennes. Nous la présentons ci-dessous au paragraphe 4.2.1. Elle est fondée sur l'hypothèse qu'en première approximation, toutes les chaînes de la brosse ont la même conformation, du moins à grande échelle (pour des distances supérieures à la taille du blob, ceci est précisé plus loin). Dans cette approche, toutes les extrémités libres de chaînes greffées sont situées approximativement dans un plan à une certaine altitude au-dessus de la paroi. Les calculs auxquels donne lieu cette approche sont corrélativement très simples.

Milner, Witten et Cates [78, 79], et indépendamment Zhulina et Borisov [80], ont proposé une description plus précise que nous présentons au paragraphe 4.2.2. Ils se sont affranchis de la contrainte de comportement unique des chaînes: les extrémités libres sont maintenant réparties sur toute l'épaisseur de la brosse. Les calculs sont évidemment un peu plus compliqués que dans l'approche précédente en lois d'échelle, mais quelques prédictions ont ainsi pu être améliorées, notamment l'accord avec des mesures de la force répulsive développée entre deux brosses mises en contact.

La structure d'un polymère en étoile est assez similaire à celle d'une brosse: greffées cette fois-ci au même point, les chaînes s'écartent les unes des autres à mesure qu'elles s'éloignent du centre. La structure locale correspond donc à celle d'une brosse dont le greffage est de moins en moins dense. Cette approche, en lois d'échelle, de la statistique d'une étoile en bon solvant, est due à Daoud et Cotton [81]. Nous la présentons au paragraphe 4.2.3.

4.2.1 La brosse Alexander-de Gennes

Si l'on se place en très bon solvant (solvant athermal), la brosse est décrite par seulement deux paramètres: la densité de greffage σ et la longueur N des molécules greffées.

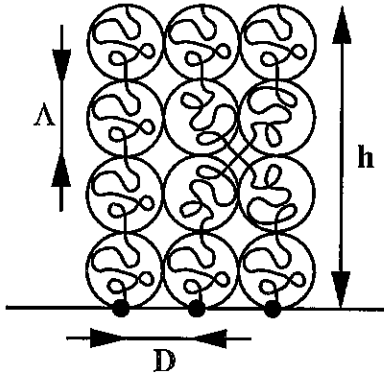


Figure 4.4: La brosse Alexander-de Gennes. Les chaînes sont étirées sous forme d'une série de blobs. Les différents blobs ne s'interpénètrent pas.

Figure 4.4: The Alexander-de Gennes brush. Chains are stretched as a string of blobs. The blobs do not interpenetrate.

Selon la densité de greffage, deux régimes apparaissent naturellement. A faible densité de greffage, les chaînes greffées ne se touchent pas. La brosse est constituée d'un ensemble de chaînes écartées les unes des autres, qu'on appelle communément *champignons* [11]: chaque chaîne se comporte comme une chaîne greffée unique (figure 4.2a). A plus forte densité de greffage, un comportement collectif apparaît, dû à la proximité relative des chaînes greffées: elles s'étirent jusqu'à l'altitude h au-dessus de la surface (figure 4.2b). C'est le plus souvent ce seul second régime que l'on appelle *brosse*.

La limite entre ces deux régimes correspond à une distance moyenne entre points de greffage de l'ordre du rayon de giration R de la chaîne, c'est-à-dire pour une densité de greffage de l'ordre de σ_{c-b} définie par:

$$\sigma \cong \sigma_{c-b} \equiv \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-6/5}. \quad (4.1)$$

Alexander [82] et de Gennes [11, 83] ont proposé une description simple de la brosse (régime étiré). Les principales grandeurs caractéristiques de la brosse s'obtiennent en étudiant l'énergie du système [83, 11]. Il est en effet possible d'écrire pour la brosse une énergie libre (rapportée ci-dessous à une chaîne greffée) très similaire à l'expression utilisée par Flory pour décrire une molécule libre unique (cf. équation 3.64):

$$\frac{F}{kT} = \frac{h^2}{Na^2} + N \frac{v}{a^3} \cdot \phi \quad (4.2)$$

où le premier terme est l'énergie élastique de la chaîne greffée. Le second terme traduit les interactions de volume exclu (v désigne le paramètre de volume exclu introduit au paragraphe 3.1.5, avec $v = a^3$ dans le cas présent du solvant athermal). Le facteur

$$\phi = aN\sigma/h \quad (4.3)$$

est la fraction volumique en monomères dans la brosse. Dans la suite de ce chapitre, cette relation restera valable dans tous les cas autres que le régime champignons.

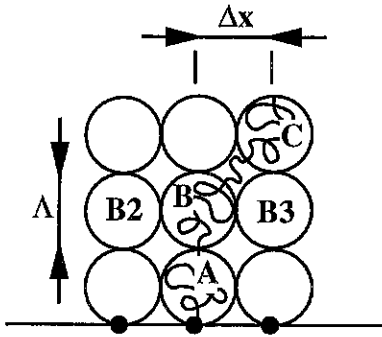


Figure 4.5: Interaction entre blobs dans la brosse Alexander-de Gennes.

Figure 4.5: Inter-blob interactions in the Alexander-de Gennes brush.

La minimisation de l'expression 4.2 donne l'épaisseur de la brosse:

$$h \cong aN\sigma^{1/3} \quad (4.4)$$

Notons que l'épaisseur h augmente avec la densité de greffage σ , ce qui est la signature d'une interaction entre chaînes (figure 4.2b). L'épaisseur h augmente linéairement avec la longueur des chaînes greffées. Ceci nous renseigne sur la structure de la brosse: elle doit être en quelque sorte invariante par translation dans la direction de l'étirement, du moins aux échelles pas trop petites (figure 4.4).

Cet argument permet de décrire la conformation de chaque chaîne, étirée perpendiculairement à la surface, comme une série de blobs (figure 4.4). Du fait du volume exclu, les différents blobs ont une statistique de chaîne gonflée et ne se recouvrent pas. Leur taille est donc la distance D entre points de greffage et est reliée au nombre g_Λ de monomères dans chaque blob par l'expression:

$$\Lambda = ag_\Lambda^{3/5} = D = a\sigma^{-1/2} \quad (4.5)$$

Chaque chaîne étant un empilement de blobs dans la direction perpendiculaire à l'interface, l'épaisseur de la brosse est aussi donnée par la relation:

$$h = \frac{N}{g_\Lambda} \cdot \Lambda, \quad (4.6)$$

en accord avec l'équation 4.4 compte tenu de l'équation 4.5.

En réalité [11], les chaînes greffées fluctuent latéralement de manière à maximiser leur entropie conformationnelle. L'empilement de blobs que constitue chaque chaîne est ainsi, en projection sur la surface, une marche aléatoire bidimensionnelle. Cette marche aléatoire est idéale. En effet, un blob d'une chaîne donnée (blob B de la figure 4.5) n'a d'interaction de volume exclu, *dans les directions parallèles à l'interface*, qu'avec des blobs d'autres chaînes (B_2, B_3, \dots) situés à la même altitude. La seule interaction (concernant les directions parallèles à l'interface) du blob B (figure 4.5) avec les blobs voisins A et C de la même chaîne, est un rappel élastique: si l'écart Δx des positions venait à excéder la taille Λ du blob, l'énergie mise en jeu dans cet étirement serait supérieure à l'énergie

thermique. Ces considérations indiquent que l'extension latérale de la chaîne est celle d'une marche idéale dont le pas est la taille Λ du blob:

$$R_{\parallel} = \Lambda \left(\frac{N}{g_{\Lambda}} \right)^{1/2} = aN^{1/2} \sigma^{-1/12} \quad (4.7)$$

Notons les deux limites attendues: $R_{\parallel} \cong aN^{1/2}$ pour $\sigma \rightarrow 1$ (lorsque le greffage est maximal, tout l'espace est occupé par les chaînes greffées et elles ont une conformation idéale, comme dans un fondu, en ce qui concerne les directions parallèles à l'interface), et $R_{\parallel} \cong aN^{3/5}$ pour $\sigma \cong N^{-6/5}$ (cf. équation 4.1).

4.2.2 La brosse Milner-Witten-Cates

En 1988, Milner, Witten et Cates [78, 79] ont présenté une description plus précise de la brosse polymère en bon solvant (régime étiré). La brosse Alexander-de Gennes (du moins dans l'approche par la méthode de Flory, équation 4.2) résultait en fait d'une approche de type champ moyen ¹, dans les trois directions, puisque le champ utilisé (la concentration en monomères: facteur ϕ de l'équation 4.2) était uniforme dans l'espace. Milner, Witten et Cates se placent dans le cadre d'un champ moyenné uniquement dans les deux directions parallèles à l'interface. Ils introduisent ainsi un champ auto-cohérent $V(z)$ dépendant de la seule distance à la paroi, et qui rend compte des interactions de volume exclu entre chaînes:

$$V(z) = v \cdot \phi(z) \quad (4.8)$$

où v est le paramètre de volume exclu et où ϕ est la fraction volumique en monomères.

En outre, ils relâchent la contrainte de conformation identique des chaînes greffées, qui était implicite dans l'approche Alexander-de Gennes. Ils introduisent donc une distribution de position $\epsilon(\rho)$ de l'extrémité libre des chaînes greffées (où ρ est la distance à la surface). La normalisation est fixée par la condition:

$$\int \epsilon(\rho) d\rho = \sigma \quad (4.9)$$

Puisque les interactions entre chaînes sont incluses dans le potentiel autocohérent $V(z)$, la conformation $z(n)$ d'une chaîne donnée (où n est le numéro du monomère) vérifie une équation de type Schrödinger, ainsi que l'ont montré Dolan et Edwards [84]. Le problème serait malaisément soluble en l'état. En fait, dans le régime considéré (chaînes étirées), il est possible de se restreindre à l'approximation classique de l'équation de Schrödinger, comme l'a montré Semenov [85]. Semblable au mouvement d'une particule classique dans un potentiel extérieur, la conformation d'une chaîne ne dépend plus alors que des conditions initiales. On choisit l'altitude ρ à l'extrémité libre de la chaîne; au même point, l'absence de tension est équivalente à une condition de vitesse nulle. Si l'on connaît le potentiel $V(z)$, la conformation de la chaîne est donc uniquement déterminée par la donnée de l'altitude ρ de son extrémité libre:

$$z = z(n, \rho) \quad (4.10)$$

¹Pour une introduction aux concepts de champ auto-cohérent et de champ moyen, voir le paragraphe 3.1.4.

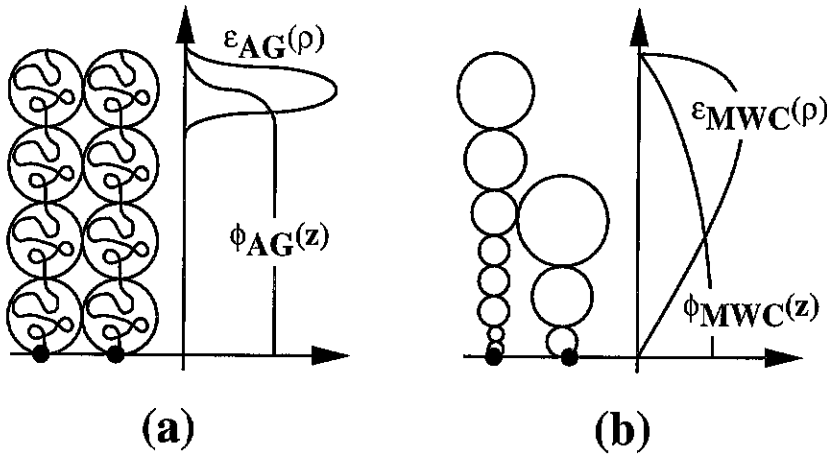


Figure 4.6: Comparaison de deux approches de la brosse polymère. (a) Dans la brosse Alexander-de Gennes, les chaînes ont la même conformation, la distribution $\epsilon(\rho)$ des extrémités libres est piquée autour de l'altitude h , et le profil de concentration $\phi(z)$ est uniforme sur toute l'épaisseur de la brosse. (b) Dans la brosse Milner-Witten-Cates, la distribution des extrémités libres est répartie sur toute l'épaisseur de la brosse et le profil de concentration est parabolique.

Figure 4.6: Comparison between two description of the polymer brush. (a) In the Alexander-de Gennes brush, all chains have the same conformation, the free end distribution $\epsilon(\rho)$ is peaked around altitude h and the concentration profile $\phi(z)$ is uniform over the whole brush thickness. (b) In the Milner-Witten-Cates brush, the free end distribution is spread over the whole brush thickness and the concentration profile is parabolic.

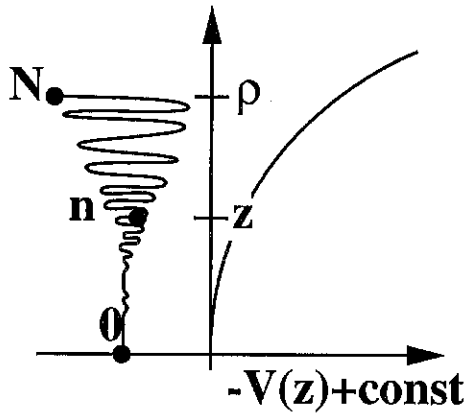


Figure 4.7: Potentiel auto-cohérent $V(z)$ et conformation d'une chaîne dans la brosse Milner-Witten-Cates. La longueur fixée de la chaîne (N monomères) est l'analogue d'une condition d'isochronie pour le mouvement d'une particule classique dans le potentiel inversé $-V(z)$. Celui-ci est donc parabolique.

Figure 4.7: Self-consistent potential $V(z)$ and chain conformation in the Milner-Witten-Cates brush. The fixed chain length (N monomers) is similar to an equal-time condition for a classical particle moving in the reversed potential $-V(z)$. Hence, this potential is parabolic.

Mais il reste une autre condition: l'autre extrémité de la chaîne (qui comporte N monomères) est située à la paroi. L'analogie avec la particule classique fournit un moyen très élégant, dû à Milner, Witten et Cates [78, 79], de trouver la forme du potentiel $V(z)$. En effet, partant d'une altitude $z = \rho$ quelconque avec une vitesse nulle, la particule arrive à l'altitude $z = 0$ au bout d'un temps fixé (chaînes d'une longueur de N monomères). Cette propriété d'isochronie implique que le potentiel est celui d'un oscillateur harmonique centré en $z = 0$ et de période $4N$ (figure 4.7). La conformation de la chaîne correspond à la trajectoire sinusoïdale de la particule classique:

$$z = \rho \cdot \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right), \quad (4.11)$$

où l'on a pris $n = 0$ à la paroi et $n = N$ à l'extrémité libre. Le potentiel $V(z)$ étant parabolique, c'est aussi le cas du profil de concentration (équation 4.8):

$$\phi(z) \propto (h^{*2} - z^2), \quad (4.12)$$

où h^* est l'épaisseur de la brosse. La concentration est liée à la distribution des extrémités libres par:

$$\phi(z) \equiv \int_z^{h^*} d\rho \epsilon(\rho) \left(\frac{\partial z(n, \rho)}{\partial n} \right)^{-1}, \quad (4.13)$$

où $z(n, \rho)$ est donné par l'équation 4.11. La distribution des extrémités libres est alors déterminée par le profil de concentration (équation 4.12) et par l'équation 4.13 ci-dessus:

$$\epsilon(\rho) \propto \rho \sqrt{h^{*2} - \rho^2} \quad (4.14)$$

L'allure des conformations de chaîne et des profils $\epsilon(\rho)$ et $\phi(z)$ est donnée sur la figure 4.6b.

La comparaison avec les profils de la brosse Alexander-de Gennes (figure 4.6a) appelle plusieurs remarques sur le test expérimental de ces deux théories.

- Dès avant le travail de Milner, Witten et Cates, des simulations numériques avaient fourni des profils de concentration paraboliques ².
- Si les extrémités libres peuvent être rendues visibles (par exemple grâce à des marqueurs fluorescents), il doit être possible de distinguer les deux profils très différents $\epsilon_{AG}(\rho)$ et $\epsilon_{MWC}(\rho)$. (Ce test a été proposé par Milner, Witten et Cates dans leur travail originel).
- Le profil de concentration près de l'extrémité de la brosse suggère que la force nécessaire pour la comprimer légèrement est moindre dans le cas de la brosse Milner-Witten-Cates. Dans leur article originel, Milner, Witten et Cates indiquent que pour une compression correspondant à une fraction δ de l'épaisseur non perturbée h^* (avec $\delta \ll 1$), la force exercée varie comme $f \propto \delta^2$ pour le profil parabolique, à comparer à $f \propto \delta$ pour le profil en créneau. Depuis, des mesures de forces entre deux brosses sur une machine d'Israelashvili ont étayé la loi de Milner, Witten et Cates.
- Des expériences de neutrons ont même confirmé le profil parabolique.

L'approche Milner-Witten-Cates permet donc une description plus précise du profil de concentration de la brosse polymère en bon solvant. Certaines prédictions de la brosse Alexander-de Gennes demeurent cependant valables: l'épaisseur totale de la brosse et sa concentration moyenne, notamment, ne diffèrent que par un facteur numérique d'une théorie à l'autre ³.

4.2.3 L'étoile Daoud-Cotton

Dès 1982, Daoud et Cotton [81] ont décrit la statique d'une étoile, comportant f bras de N monomères chacun, en bon solvant (ainsi que la statique d'une solution semi-diluée d'étoiles, dont nous ne parlerons pas ici). Leur approche, de type lois d'échelle, est semblable à celle utilisée pour la brosse Alexander-de Gennes. Nous nous restreignons ici au cas d'un solvant athermal. La structure de l'étoile peut s'obtenir de deux manières. Par minimisation d'une énergie libre de Flory:

$$\frac{F}{kT} = f \cdot \frac{R^2}{Na^2} + Nf \cdot \frac{Nfa^3}{R^3}, \quad (4.15)$$

on obtient un rayon de giration de l'étoile, valable pour des bras suffisamment longs:

$$R \cong aN^{3/5} f^{1/5} \quad (N \geq f^{1/2}) \quad (4.16)$$

Le simple encombrement stérique des monomères impose cependant la condition $R^3 \geq Nfa^3$. L'expression 4.16 ci-dessus est donc remplacée, pour des branches plus courtes, par:

$$R \cong aN^{1/3} f^{1/3} \quad (N \leq f^{1/2}) \quad (4.17)$$

²Voir [78, 79] et les références citées.

³Notons cependant que l'énergie libre de la brosse (dont nous ne parlons pas ici) était calculée correctement chez Alexander-de Gennes, et pas dans l'approche originelle de Milner, Witten et Cates, même s'ils l'ont réintroduite par la suite.

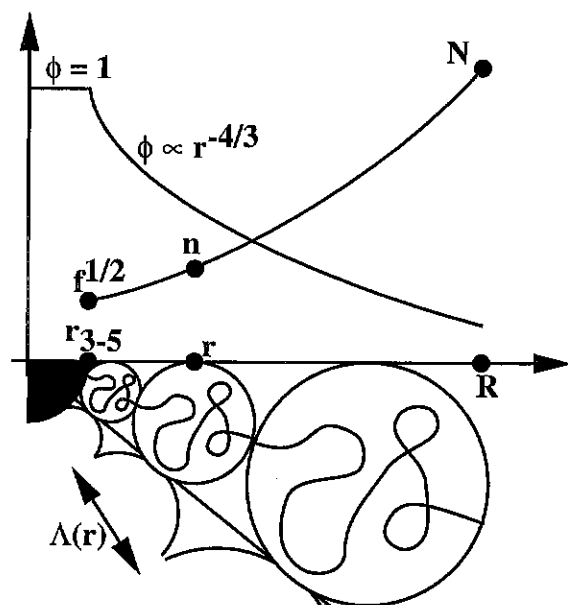


Figure 4.8: Etoile Daoud-Cotton en solvant athermal. Chaque chaîne s'étire loin du centre (secteur angulaire représenté en bas). La structure locale, à la distance r du centre, est celle d'une brosse Alexander-de Gennes. La fraction volumique ϕ en monomères et la position le long de la chaîne (numéro n du monomère) sont représentés en fonction de r . La structure du coeur de l'étoile (région dense) dépend de son architecture chimique.

Figure 4.8: Daoud-Cotton star in athermal solvent. Each chain is stretched away from the center (a sector of the star is represented at the bottom of the figure). At a distance r from the centre, the local structure is that of an Alexander-de Gennes brush. The monomer volume fraction ϕ and the position along the chain (monomer number n) are shown as a function of r . The structure of the star core (dense region) depends on its chemical architecture.

Ces relations donnent accès à la fraction volumique moyenne $\Phi = Nfa^3/R^3$ au sein de l'étoile:

$$\Phi \cong N^{-4/5} f^{2/5} \cong \left(\frac{af^{1/2}}{R} \right)^{4/3} \quad (N \geq f^{1/2}) \quad (4.18)$$

$$\Phi \cong 1 \quad (N \leq f^{1/2}) \quad (4.19)$$

Si l'on suppose, comme c'était le cas pour la brosse Alexander-de Gennes, que la structure locale est indépendante de la longueur totale des chaînes, ces relations 4.18 et 4.19 fournissent en fait le profil de la fraction volumique en fonction de la distance r au centre de l'étoile, comme nous le verrons plus bas (équations 4.22 et 4.24).

Approche locale

Une approche locale, que nous présentons à présent, donne un accès direct à la conformation des bras de l'étoile. Elle consiste à assimiler localement l'étoile à une brosse (de type Alexander-de Gennes). Ainsi, à une distance r du centre, les f bras de l'étoile traversent une surface sphérique $4\pi r^2$. L'étoile a donc la même structure, à cet endroit, qu'une brosse de densité de greffage:

$$\sigma(r) \cong \frac{a^2}{D^2(r)} \cong a^2 \cdot \frac{f}{r^2}, \quad (4.20)$$

où $D(r) \cong r f^{-1/2}$ est la distance moyenne entre bras, et où l'on a omis les facteurs numériques. Sur la sphère de rayon r se trouvent donc des blobs provenant des différents bras de l'étoile, et dont la taille vérifie l'équation 4.5, qui s'écrit ici:

$$\Lambda(r) \cong a g_{\Lambda}^{3/5} \cong D(r) \cong r f^{-1/2} \quad (4.21)$$

Les blobs sont ainsi empilés côte à côte sans s'interpénétrer. Ils recouvrent la sphère: $f \cdot \Lambda^2(r) \cong 4\pi r^2$. La concentration locale en monomères (figure 4.8) est donc celle de chaque blob:

$$\phi(r) \cong \frac{g_{\Lambda} a^3}{\Lambda^3} \cong \left(\frac{a f^{1/2}}{r} \right)^{4/3} \quad (r \geq a f^{1/2}) \quad (4.22)$$

La fraction volumique atteint donc sa valeur maximale $\phi \simeq 1$ pour⁴:

$$r \cong r_{3-5} \equiv a f^{1/2} \quad (4.23)$$

Ce rayon r_{3-5} est aussi celui en-deçà duquel la symétrie sphérique de l'étoile n'est plus vérifiée en général. En effet, pour $r \cong r_{3-5}$, la densité de greffage équivalente (équation 4.20) vaut $\sigma(r_{3-5}) \cong 1$, c'est-à-dire que sur la sphère de rayon r_{3-5} , les chaînes sont greffées de manière dense (chacune dispose d'une surface $D^2(r_{3-5}) \cong a^2$, taille d'un monomère). Plus au centre ($r < r_{3-5}$), la structure ne peut plus être celle d'une étoile puisque les bras seraient serrés les uns contre les autres au-delà de ce qui est stériquement possible. On a donc deux types de structures possibles pour ce coeur dense de taille r_{3-5} :

- Le coeur de l'étoile est constitué d'une petite particule colloïdale sur la surface de laquelle on a greffé les bras. La symétrie sphérique peut alors être conservée.
- La structure du coeur de l'étoile, d'où le solvant est absent, reflète intimement l'architecture chimique du branchement central: structure de type dendrimère ou de type peigne par exemple (figure 4.3b et c). La symétrie sphérique n'est pas conservée.

Dans tous les cas, une description de la structure de l'étoile dans cette zone n'a plus grand sens; nous retiendrons simplement:

$$\phi(r) \cong 1 \quad (r \leq a f^{1/2}) \quad (4.24)$$

⁴Les indices renvoient aux régimes présentés plus loin pour une étoile ou une brosse plongée dans un fondu de chaînes P , situation qui généralise celle du présent paragraphe (solvant athermal $P \simeq 1$).

Revenons un instant sur la statistique des chaînes. A petite échelle, il s'agit d'une statistique de chaîne gonflée (la taille Λ des blobs et le nombre g_Λ de monomères sont donnés par l'équation 4.21. A plus grande échelle, c'est un empilement de blobs qui s'éloignent du centre de l'étoile (figure 4.8); le numéro n du monomère et la distance r au centre s'obtiennent en résolvant l'équation différentielle

$$\frac{dn}{g_\Lambda} = \frac{dr}{\Lambda} \quad (4.25)$$

ou en écrivant le bilan du nombre de monomères:

$$nfa^3 = \int \int \int_{|r'| \leq r} \phi(r') d^3 r' \quad (4.26)$$

On obtient immédiatement, grâce aux équations 4.21, 4.22 et 4.24, la relation (voir la figure 4.8):

$$r \cong an^{3/5} f^{1/5} \quad (4.27)$$

Notons que les résultats 4.22, 4.24 et 4.27 peuvent se retrouver immédiatement par la méthode de Flory indiquée plus haut (équations 4.16, 4.18 et 4.19).

Comme dans le cas de la brosse (paragraphe 4.2.1), les bras de l'étoile fluctuent latéralement. Le rayon angulaire θ_Λ d'un blob (vu depuis le centre de l'étoile) s'obtient par simple répartition de la surface angulaire entre les bras de l'étoile:

$$\theta_\Lambda^2 \cong \frac{4\pi}{f} \quad (4.28)$$

Le nombre B de blobs par chaîne est donné par $B \cong \int_a^R \frac{dr}{\Lambda(r)} \cong \int_{f^{1/2}}^N \frac{dn}{g} (1/g)$; soit, en omettant des facteurs logarithmiques, $B \cong N/g_\Lambda|_{r=R} \cong f^{1/2}$. La fluctuation latérale de la chaîne est donc donnée, de manière analogue au cas des brosses (équation 4.7), par:

$$\theta_\perp \cong \theta_\Lambda \cdot B^{1/2} \cong f^{-1/4} \quad (4.29)$$

On a ici omis les facteurs numériques, mais il apparaît clairement que les f bras fluctuent d'autant moins latéralement qu'ils sont nombreux, même si l'extension angulaire θ_\perp de la zone explorée par chaque bras est plus grande que celle du tube cône de taille θ_Λ que l'on pourrait envisager de prime abord (équation 4.28 ci-dessus).

Nous généraliserons plus loin les résultats de ce paragraphe au cas où le solvant est remplacé par un fondu chimiquement identique aux bras de l'étoile (paragraphe 4.3.2).

4.3 Broses et étoiles en fondu

Nous envisageons maintenant le cas d'un solvant de haut poids moléculaire, autrement dit d'un fondu. Si le fondu est chimiquement identique aux chaînes greffées, il s'agit en fait d'une généralisation du cas du solvant athermal de la section 4.2. En effet, pour un polymère donné, un exemple de solvant athermal est un liquide de monomères ou de très courts oligomères. Dans ce cadre, nous présentons la statique d'une brosse (paragraphe 4.3.1) et d'une étoile (paragraphe 4.3.2) dans un fondu compatible. Nous présentons également la statique d'une brosse et d'une étoile dans un fondu incompatible (paragraphe 4.3.3), conséquence des considérations du paragraphe 3.2.5 sur une chaîne unique plongée dans un fondu incompatible.

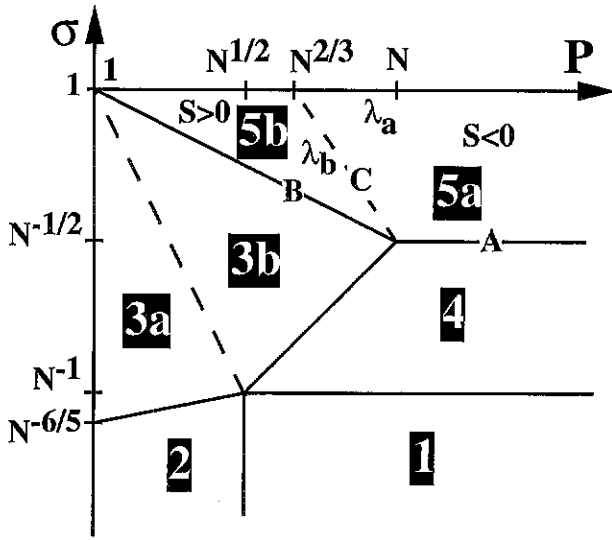


Figure 4.9: Structure d'une brosse de densité de greffage σ en présence d'un fondu compatible de poids moléculaire P . Régime 1: champignons $R = aN^{1/2}$; 2: champignons $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$; 3: brosse $h = aN\sigma^{1/3}P^{-1/3}$; 4: brosse $h = aN^{1/2}$; 5: brosse $h = aN\sigma$.

Figure 4.9: Structure of a brush (grafting density σ) exposed to a compatible melt (molecular weight P). Regime 1: mushrooms $R = aN^{1/2}$; 2: mushrooms $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$; 3: brush $h = aN\sigma^{1/3}P^{-1/3}$; 4: brush $h = aN^{1/2}$; 5: brush $h = aN\sigma$.

4.3.1 Brosse en fondu compatible

Le remplacement du solvant athermal (section 4.2.1) par un fondu chimiquement identique modifie la configuration de la brosse. Pour une chaîne unique, nous avons vu (paragraphe 4.2.2) que l'effet de volume exclu, qui a son origine dans l'entropie des molécules du solvant, est écranté d'un facteur $1/P$ dans le cas d'un fondu (où P est la longueur des chaînes du fondu). Du fait de cet écrantage, dans des conditions par ailleurs similaires, l'extension de la brosse sera moindre en fondu qu'en solvant athermal (le solvant athermal correspond à la limite $P \rightarrow 1$).

Ainsi, à faible densité de greffage, on aura un comportement de "champignons", directement déduit du cas d'une chaîne unique (paragraphe 3.2.2); un greffage modéré parvient à imposer une interpénétration latérale des chaînes; à plus fort greffage, on atteint même un régime de brosse sèche (les chaînes greffées réalisent une fraction volumique unité et les molécules du fondu sont expulsées). Ces résultats, que nous présentons maintenant plus en détail, sont dus à de Gennes [83], et à Aubouy, Fredrickson, Pincus et Raphaël [86]; les différents régimes sont présentés sur la figure 4.9.

Les résultats pour une chaîne unique (paragraphe 3.2.2) permettent de situer la densité de greffage σ_{c-b} pour laquelle les différentes chaînes greffées commencent à se toucher (figure 4.9, limite des zones 2 et 3a):

$$\sigma_{c-b} \cong \sigma_{2-3} \cong \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-6/5} P^{2/5} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (4.30)$$

pour un fondu de chaînes courtes. Pour un fondu de chaînes plus longues (figure 4.9,

limite des zones 1 et 4), la limite intervient pour:

$$\sigma_{c-b} \cong \sigma_{1-4} \cong \frac{a^2}{R^2} \cong N^{-1} \quad (P \geq N^{1/2}) \quad (4.31)$$

Une analyse par la méthode de Flory conduit à écrire, de manière similaire à l'équation 4.2 (pour une brosse en bon solvant) et à l'équation 3.104 pour une longue chaîne unique, une énergie libre par chaîne greffée de la forme:

$$\frac{F}{kT} = \frac{h^2}{Na^2} + N \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{aN\sigma}{h} \quad (4.32)$$

On obtient par minimisation l'épaisseur de la brosse (figure 4.9, zones 3a et 3b):

$$h \cong aN\sigma^{1/3}P^{-1/3} \quad (4.33)$$

Comme dans le régime étiré d'une brosse Alexander-de Gennes en solvant athermal (équation 4.4), l'épaisseur h est linéaire en N , ce qui indique une invariance de la structure de la brosse selon l'axe vertical. On note la décroissance de h avec le poids moléculaire du fondu, comme il a été dit plus haut.

Remarquons que le premier terme (élastique) de l'équation 4.32 n'a de sens que pour une chaîne étirée ($h \geq aN^{1/2}$). Ceci conduit à la limite

$$\sigma_{3-4} \cong PN^{-3/2} \quad (4.34)$$

entre les zones 3b et 4 de la figure 4.9.

La zone 4 ($\sigma \leq \sigma_{3-4}$, équation 4.34 et $\sigma \leq \sigma_{1-4}$, équation 4.22), correspond à des chaînes greffées encore gaussiennes: le volume exclu est trop écranté et est insuffisant pour étirer les chaînes. Les chaînes greffées s'interpénètrent donc latéralement sans se perturber. L'extension de la brosse est alors:

$$h \cong aN^{1/2} \quad (4.35)$$

On obtient une fraction volumique unité (équation 4.3) pour une densité de greffage

$$\sigma_{4-5} \cong N^{-1/2}, \quad (4.36)$$

qui marque la limite entre la zone 4 et la zone sèche (figure 4.9, zone 5): le fondu est alors expulsé de la brosse.

Revenons à la zone 3 (équation 4.33), la fraction volumique de la brosse (équation 4.3) s'écrit $\phi \cong aN\sigma/h \cong \sigma^{2/3}P^{1/3}$. Elle atteint l'unité pour une densité de greffage qui détermine la limite de la zone 3 décrite ci-dessus, et de la zone sèche (figure 4.9, zone 5):

$$\sigma_{3-5} \cong P^{-1/2}, \quad (4.37)$$

La zone 3 ($\sigma \geq \sigma_{2-3}$, équation 4.31, $\sigma \geq \sigma_{3-4}$, équation 4.34 et $\sigma \leq \sigma_{3-5}$, équation 4.37) est caractérisée par une même expression de l'épaisseur h de la brosse (équation 4.33). Mais la conformation des chaînes n'est pas la même dans les régions 3a et 3b. Pour $P \cong 1$ (solvant athermal), on sait (d'après les considérations du paragraphe 4.2.1 sur

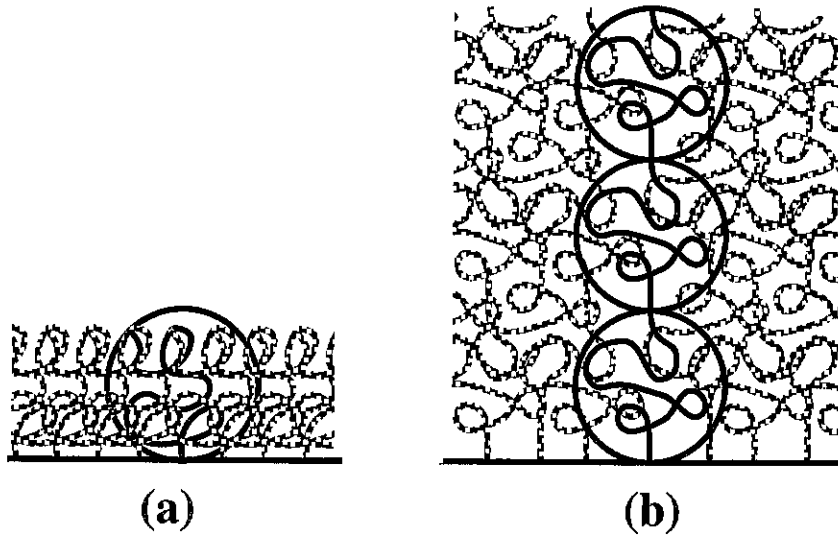


Figure 4.10: Structure locale d'une brosse exposée à un fondu compatible. (a) Dans le régime 4, les chaînes greffées ne sont pas étirées et se recouvrent latéralement. (b) Dans le régime 3b, les chaînes sont étirées et se recouvrent latéralement.

Figure 4.10: Local structure of a brush exposed to a compatible melt. (a) In regime 4, grafted chains are unstretched and overlap laterally. (b) In regime 3b, chains are stretched and overlap laterally.

la brosse Alexander-de Gennes) que les chaînes se présentent comme un empilement de blobs de taille $\Lambda \cong D \cong a\sigma^{-1/2}$ (équation 4.5); les blobs des différentes chaînes greffées ne s'interpénètrent pas latéralement.

Dans la zone 3a, pour un fondu de faible poids moléculaire, la description est similaire, avec des blobs qui ont un comportement de chaîne unique, en fondu cette fois:

$$\Lambda \cong ag_{\Lambda}^{3/5} P^{-1/5} \cong D \cong a\sigma^{-1/2} \quad (4.38)$$

L'empilement de ces blobs (équation 4.6) redonne bien l'épaisseur de la brosse (équation 4.33). Mais ces blobs ne sont gonflés (et ne permettent donc d'écrire l'équation 4.38 ci-dessus) que si le fondu est constitué de chaînes suffisamment courtes $P \leq g_{\Lambda}^1/2$ (équation 3.105). Pour $P \simeq g_{\Lambda}^1/2$, on atteint la limite de la zone 3b:

$$\sigma_{3a-3b} \simeq P^{-2} \quad (4.39)$$

Dans la zone 3a, les chaînes étaient gonflées aux échelles supérieures à celle du blob thermique $\Lambda_{th} = aP$ (équation 3.108). Pour $\sigma \simeq \sigma_{3a-3b}$, la taille Λ_{th} du blob thermique devient de l'ordre de Λ ; dans la zone 3b, les chaînes sont donc gaussiennes à toute échelle inférieure à celle du blob Λ . Ainsi,

$$\Lambda = ag_{\Lambda}^1/2 \quad (4.40)$$

Mais la taille Λ des blobs n'est plus donnée par $\Lambda = D = a\sigma^{-1/2}$ car les blobs des différentes chaînes greffées se recouvrent maintenant latéralement. Pour un blob Λ , on

peut écrire, de manière similaire à l'équation 4.32 pour la brosse:

$$\frac{F}{kT} = \frac{\Lambda^2}{g_{\Lambda} a^2} + g_{\Lambda} \cdot \frac{1}{P} \cdot \phi \quad (4.41)$$

où ϕ est la fraction volumique de la brosse. Par définition (paragraphe 3.1.3), le blob Λ est l'échelle spatiale en-dessous de laquelle les chaînes greffées sont gaussiennes, non perturbées (équation 4.40) et au-delà de laquelle elles s'étirent; les deux termes de l'expression 4.41 ci-dessus sont donc juste d'importance égale. Compte tenu des relations 4.3, 4.6 et 4.40, on obtient:

$$g_{\Lambda} = P^{2/3} \sigma^{-2/3} \quad (4.42)$$

$$\Lambda = a P^{1/3} \sigma^{-1/3} \quad (4.43)$$

L'épaisseur $h = (N/g_{\Lambda})\Lambda$ de la brosse (équation 4.5) est donc toujours donnée par l'équation 4.33: cette relation est valable dans toute la zone 3, comme annoncé.

Dans la zone sèche enfin (zone 5 de la figure 4.9), la conformation des chaînes greffées ne dépend pas des propriétés du fondu (puisque'il a été expulsé de la brosse), du moins en première approximation ⁵. L'épaisseur sèche (zone 5) est donnée par la condition que la fraction volumique (équation 4.3) est maximale, égale à l'unité:

$$h = aN\sigma \quad (4.44)$$

L'épaisseur h est encore linéaire en N : chaque chaîne est encore un empilement de blobs gaussiens. Les équations 4.6, 4.40 et 4.44 donnent accès à la taille des blobs:

$$\Lambda = a\sigma^{-1} \quad (4.45)$$

Tous ces régimes sont indiqués sur la figure 4.9, et la conformation des chaînes greffées est précisée sur la figure 4.10 dans certains cas.

4.3.2 Etoile en fondu compatible

Comme dans le cas de l'étoile Daoud-Cotton en bon solvant, la conformation d'une étoile (f bras de N monomères chacun) plongée dans un fondu de chaînes de même nature chimique (P monomères) est analogue à celle d'une brosse (section précédente), moyennant le choix précisé plus haut (équation 4.12) de la densité de greffage équivalente en fonction de la distance au centre. Les résultats, qui proviennent de deux travaux récents [87, 6], sont présentés sur la figure 4.11.

Un raisonnement simple permet, comme dans le cas de la brosse (paragraphe 4.3.1), d'accéder au rayon de giration R de l'étoile. Tout d'abord, l'encombrement stérique des monomères impose:

$$R^3 \geq N f a^3 \quad (4.46)$$

Par ailleurs, chacun des bras est dans un environnement chimiquement identique; sa conformation ne peut donc pas être moins étendue qu'une conformation idéale:

$$R \geq a N^{1/2} \quad (4.47)$$

⁵Nous verrons en détail l'importance de la pénétration du fondu dans la brosse, à la section 4.4.

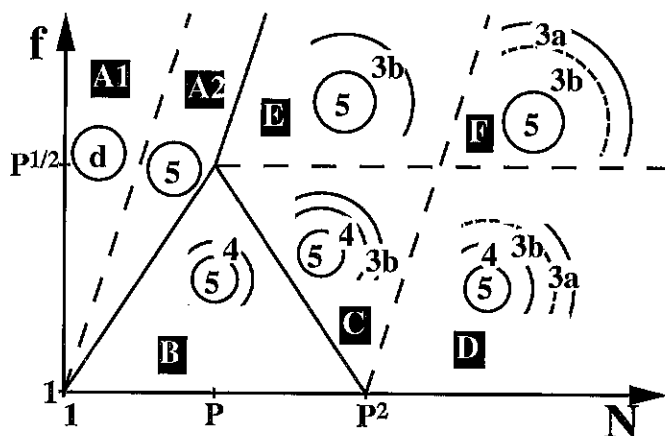


Figure 4.11: Structure d'une étoile plongée dans un fondu compatible. Si les bras (de longueur N) sont courts (A), l'étoile est dense. Si les bras sont plus longs, d'autres zones apparaissent dans l'étoile (B, C, D); elles ont la structure d'une brosse dans certains régimes (5, 4, 3b, 3a) présentés sur la figure 4.9. Si l'étoile a un grand nombre de bras ($f > P^{1/2}$), la zone gaussienne 4 est absente (E, F).

Figure 4.11: Structure of a star immersed in a compatible melt. If the arms (length N) are short, the star is dense (A). If the arms are longer, other zones appear inside the star (B, C, D). These zones have the same structures as those of a brush in regimes 5, 4, 3b, 3a, presented on figure 4.9. If the star has many arms ($f > P^{1/2}$, the Gaussian zone (4) is absent (E, F).

Enfin, un raisonnement à la Flory permet d'écrire, de manière analogue aux équations 4.15 et 4.32, une énergie libre pour l'étoile:

$$\frac{F}{kT} = f \cdot \frac{R^2}{Na^2} + Nf \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{Nfa^3}{R^3} \quad (4.48)$$

On en déduit par minimisation le rayon de giration d'une étoile aux bras longs:

$$R = aN^{3/5} f^{1/5} P^{-1/5} \quad (N \geq P^2 f^{-2}, N \geq f^{1/2} P^{3/4}) \quad (4.49)$$

Cette expression, valable dans les régions C, D, E et F de la figure 4.11 recouvre en fait différents régimes quant à la structure de l'étoile. Notons la similarité avec les équations 3.105 et 4.16.

Une étoile aux bras très courts est totalement dense (la condition 4.46 intervient):

$$R = aN^{1/3} f^{1/3} \quad (N \leq f^2, N \leq f^{1/2} P^{3/4}) \quad (4.50)$$

Ceci correspond à la région A de la figure 4.11. Notons que pour une étoile en solvant athermal (limite $P \rightarrow 1$), seule la région A1 ($N \leq f^{1/2}$) est présente (section 4.2.3). Dans cette région, il n'existe pas de véritable étoile (à symétrie sphérique) car la surface de l'objet est insuffisante pour accueillir tous les bras: $4\pi R^2 < f \cdot a^2$. On se reportera à la discussion de l'étoile Daoud-Cotton (paragraphe 4.2.3) pour plus de détails sur ce point.

La région A2 de la figure 4.11 correspond en revanche à une véritable étoile, rendue dense par la densité du greffage (grand nombre de bras) et par la présence du fondu.

Les étoiles comportant peu de bras ($f \leq P^{1/2}$), de longueur modérée, ont un rayon de giration intermédiaire entre le cas gonflé (équation 4.49) et le cas dense (équation 4.50), du fait de la condition 4.47:

$$R = aN^{1/2} \quad (f^2 \leq N \leq P^2 f^{-2}) \quad (4.51)$$

Ce régime correspond à la zone B de la figure 4.11; c'est l'apport principal de la référence [6] par rapport au travail antérieur [87].

Dans les régimes que nous avons cités (équations 4.49, 4.50 et 4.51), la structure de l'étoile est en fait complexe. Pour la décrire, nous ferons largement appel aux résultats sur la brosse en fondu (paragraphe 4.3.1).

Conformation locale

Prenons une étoile à f bras (on supposera $f \leq P^{1/2}$ dans ce qui suit) et intéressons-nous à la position typique r (distance au centre) du monomère n le long d'un bras. La densité de greffage équivalente est toujours donnée par $\sigma/a^2 \simeq f/r^2$ (relation 4.20). Au départ de la zone A1 (figure 4.11), la densité de greffage vaut l'unité:

$$\sigma(r = a f^{1/2}) \simeq \frac{f a^2}{r^2} \simeq 1 \quad (4.52)$$

On est donc dans la zone 5 de la brosse (figure 4.9); l'équation 4.44 permet d'écrire:

$$\frac{dh}{dN} = a\sigma = \frac{\Lambda}{g_\Lambda} \quad (4.53)$$

Compte tenu de l'équation 4.20, cette relation s'écrit dans le cas présent:

$$\frac{dr}{dn} = a \cdot \frac{f a^2}{r^2} \quad (4.54)$$

Il s'ensuit que l'on a:

$$r = a n^{1/3} f^{1/3}, \quad (4.55)$$

transcription locale immédiate de la relation 4.50. Les caractéristiques du blob sont données par l'équation 4.45. Lorsqu'on atteint $n = f^2$, soit $\sigma = n^{-1/2}$ (compte tenu des équations 4.20 et 4.54), on entre dans la zone 4 (équation 4.36). Les blobs qui constituent chacun des bras de l'étoile se recouvrent donc latéralement (en fait, ils se superposent même complètement à ce stade). On a alors:

$$\frac{dr}{dn} \simeq \frac{a}{n^{1/2}} \quad (4.56)$$

$$r \simeq a n^{1/2} \quad (4.57)$$

Cette dernière relation est la transcription locale de l'équation 4.51.

Pour $n = P^2 f^{-2}$, les équations 4.20 et 4.57 indiquent que l'on atteint la zone 3b de la figure 4.9 (cf. équation 4.34). Les blobs des différents bras se recouvrent latéralement

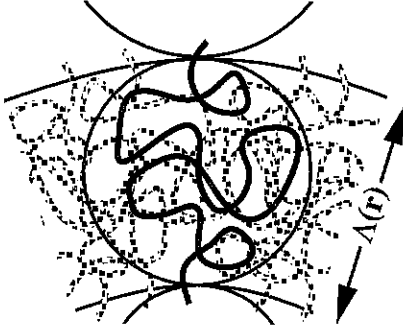


Figure 4.12: Structure locale d'une étoile plongée dans un fondu compatible, dans une zone de type 3b. Les blobs appartenant à chaque bras se recouvrent latéralement. Une telle zone est présente dans les régimes C, D, E et F de la figure 4.11.

Figure 4.12: Local structure of a star immersed in a compatible melt, in a zone of type 3b. Blobs from different arms overlap laterally. Such a zone is present in a star in regimes C, D, E, F of figure 4.11.

(figure 4.12), de manière similaire aux chaînes greffées de la brosse dans ce régime (figure 4.10b).

Compte tenu des équations 4.33 et 4.20, on a:

$$\frac{dr}{dn} = a\sigma^{1/3}P^{-1/3} = af^{1/3}\left(\frac{a}{r}\right)^{2/3}P^{-1/3}, \quad (4.58)$$

et donc:

$$r = an^{3/5}f^{1/5}P^{-1/5}, \quad (4.59)$$

transcription locale de l'équation 4.49.

Les blobs (cf. équations 4.42, 4.43 et 4.59) sont caractérisés par:

$$g_\Lambda = P^{2/3}(fa^2/r^2)^{-2/3} = n^{4/5}P^{2/5}f^{-2/5} \quad (4.60)$$

$$\Lambda = aP^{1/3}(fa^2/r^2)^{-1/3} = an^{2/5}P^{1/5}f^{-1/5} \quad (4.61)$$

Pour $n = P^2f^{1/2}$, on atteint la zone 3a (de type Alexander-de Gennes) de la brosse (cf. équations 4.20, 4.39 et 4.59): les équations 4.58 et 4.59 sont toujours valables; les blobs sont maintenant caractérisés (équations 4.20, 4.38 et 4.59) par les relations:

$$g_\Lambda = P^{1/3}\sigma^{-5/6} = nf^{-1/2} \quad (4.62)$$

$$\Lambda = a\sigma^{-1/2} = rf^{-1/2} = an^{3/5}f^{-3/10}P^{-1/5} \quad (4.63)$$

Les relations 4.55, 4.57 et 4.59 permettent de déterminer le profil de la fraction volumique $\phi(r) \simeq (f dn a^3)/(4\pi r^2 dr)$ de l'étoile en fonction de la distance r au centre:

$$\phi(r) = 1 \quad (r \leq af, r \leq af^{1/2}P^{1/4}) \quad (4.64)$$

$$\phi(r) = f \frac{a}{r} \quad (af \leq r \leq aPf^{-1}) \quad (4.65)$$

$$\phi(r) = P^{1/3} f^{2/3} \left(\frac{a}{r} \right)^{4/3} \quad (r \geq af^{1/2} P^{1/4}, r \geq aPf^{-1}) \quad (4.66)$$

Le rayon de giration de l'étoile est donné par la condition intégrale:

$$Nfa^3 = \int_0^R \phi(r) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (4.67)$$

en cohérence avec les relations 4.49, 4.50 et 4.51.

Structure de l'étoile

Ce qui précède permet de décrire la structure d'une étoile ayant un petit nombre de bras ($f \leq P^{1/2}$) très longs (figure 4.11, zone D). Elle est constituée de plusieurs régions concentriques. Au centre se trouvent la zone de branchement (jusqu'à $r \simeq af^{1/2}$) puis la zone dense 5, jusqu'à $r = af$ (équation 4.64). Ensuite, c'est la région 4 gaussienne (équation 4.65). Ce sont enfin les régions gonflées: 3b jusqu'à $r = aPf^{1/2}$, puis 3a au-delà (équation 4.66). La conformation des bras dans toutes ces régions (structure en blobs) est celle décrite dans les pages qui précèdent (équations 4.52 à 4.63).

Une étoile ayant des bras toujours en petit nombre ($f \leq P^{1/2}$) mais plus courts, a la même structure, mais les régions externes sont absentes. Il s'agit donc d'une étoile des zones C, B ou même A (figure 4.11).

De façon similaire, une étoile ayant des bras plus nombreux ($f \geq P^{1/2}$) et très longs (zone F) est constituée d'une zone dense 5, et des zones gonflées 3b et 3a (il n'y a pas de zone intermédiaire gaussienne). Si ses bras sont moins longs, les régions 3a ou même 3b sont absentes, et l'étoile se situe dans les zones E ou A (figure 4.11).

4.3.3 Broses et étoiles en fondu incompatible

Nous étudions successivement le cas d'une brosse et celui d'une étoile dans un fondu incompatible. Nous nous appuyons sur les résultats concernant l'interface entre deux fondus incompatibles (paragraphe 3.2.4) et la conformation d'une chaîne unique plongée dans un fondu incompatible (paragraphe 3.2.5).

Brosse en fondu incompatible

Comme nous l'avions indiqué aux paragraphes 3.2.4 et 3.2.5, lorsque les chaînes en présence sont suffisamment courtes, la dissemblance chimique n'a pas d'effet car l'entropie de translation et de conformation des chaînes supplante alors la répulsion enthalpique. Ainsi, si $N < \chi^{-1}$ et $P < \chi^{-1}$, l'état de la brosse n'accuse aucun changement par rapport au cas d'une brosse en fondu chimiquement identique (paragraphe 4.3.1).

Au contraire, lorsque

$$\chi > N^{-1}, \quad (4.68)$$

le diagramme de conformation de la brosse (figure 4.9) est modifié dans la région correspondant à $P \geq \chi^{-1}$ (cf. équation 3.116). Comme dans le cas d'une chaîne N unique, la

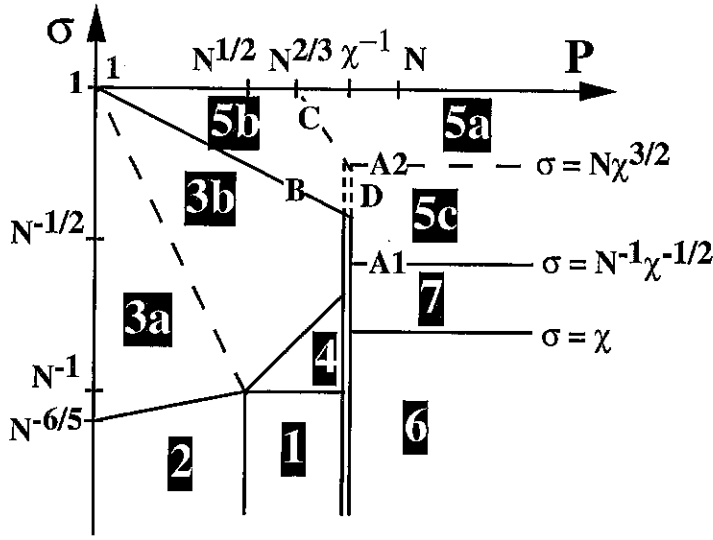


Figure 4.13: Structure d'une brosse plongée dans un fondu incompatible ($N^{-1} \leq \chi \leq N^{-2/3}$). Le diagramme compatible (figure 4.9, $\chi < N^{-1}$) est modifié pour un fondu de chaînes longues ($P > \chi^{-1}$). Le régime sec (5a, 5b et 5c) est étendu par rapport au cas compatible. Régimes 6 et 7: incompatibilité marginale.

Figure 4.13: Structure of a brush immersed in an incompatible melt ($N^{-1} \leq \chi \leq N^{-2/3}$). The "compatible" diagramme (figure 4.9, $\chi < N^{-1}$) is modified for a melt of long chains ($P > \chi^{-1}$). The dry regime (5a, 5b et 5c) is broadened as compared to the compatible situation. Régimes 6 et 7: marginal incompatibility.

transition qui apparaît pour:

$$P \sim \chi^{-1}, \quad (4.69)$$

s'accompagne de certaines discontinuités (figure 4.13), tout au moins dans l'approche en lois d'échelles qui est la nôtre ici. Examinons les nouveaux régimes qui apparaissent pour $\chi > N^{-1}$ (équation 4.68).

Brosse sèche

Le régime de brosse sèche (zone 5 de la figure 4.9) est maintenant un peu plus étendu pour $P \geq \chi^{-1}$ (figure 4.13). Ainsi, il apparaît un nouveau sous-régime 5c, avec une nouvelle longueur de pénétration λ . Nous l'étudierons en détail au paragraphe 4.4.2 (la section 4.4 tout entière est consacrée à la situation de brosse sèche et à l'étude de la longueur de pénétration). Ce régime 5c est caractérisé par l'extension de brosse sèche,

$$h_0 = aN\sigma, \quad (\sigma_{7-5c} \leq \sigma) \quad (4.70)$$

ainsi que par une longueur de pénétration

$$\lambda = \lambda_c = a\chi^{-1/2} \quad (4.71)$$

Notons également que pour $P \sim \chi^{-1}$ (équation 4.69), la longueur de pénétration varie de façon brusque entre les régimes 5b et 5c (paragraphe 4.4.2). La limite de ce régime, aux

faibles densités de greffage (paragraphe 4.4.2), est donnée par:

$$\sigma_{7-5c} = N^{-1}\chi^{-1/2} \quad (4.72)$$

Pour cette valeur de la densité de greffage, la pénétration est totale et l'on a donc (équations 4.70, 4.71 et 4.72):

$$\lambda = h_0 = aN\sigma = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma = \sigma_{7-5c} = N^{-1}\chi^{-1/2}) \quad (4.73)$$

Faibles densités de greffage

Nous avons vu, au paragraphe 3.2.5, que la dissemblance chimique faisait apparaître un nouveau régime de conformation de la chaîne (incompatibilité marginale). Très naturellement, ce régime est présent pour la brosse aux faibles densités de greffage: c'est le régime 6 de la figure 4.13. C'est un régime champignons (paragraphe 4.2.1), caractérisé par un rayon de giration des chaînes indépendant de leur degré de polymérisation (équation 3.153):

$$R = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma \leq \sigma_{6-7} = \chi) \quad (4.74)$$

Les chaînes greffées viennent à interagir (fin du régime champignons) lorsque la densité de greffage vaut $\sigma = a^2/R^2$, soit pour:

$$\sigma_{6-7} = \chi \quad (4.75)$$

L'extension de la brosse vaut alors:

$$h = R = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma = \sigma_{6-7} = \chi) \quad (4.76)$$

Régime intermédiaire

Il apparaît aussi un régime (zone 7 de la figure 4.13) intermédiaire entre les régimes 6 et 5c:

- Pour $\sigma = \sigma_{6-7}$, on a $h = a\chi^{-1/2}$ (équation 4.76).
- Pour $\sigma = \sigma_{7-5c}$, on a aussi $h = a\chi^{-1/2}$ (équation 4.73).

Le rapprochement des points de greffage (de $\sigma = \sigma_{6-7}$ à $\sigma = \sigma_{7-5c}$) ne peut en aucun cas diminuer l'extension de la brosse. L'épaisseur de la brosse dans ce régime 7 intermédiaire est donc donnée par:

$$h = a\chi^{-1/2} \quad (\sigma_{6-7} = \chi \leq \sigma \leq \sigma_{7-5c}) \quad (4.77)$$

Il s'agit donc d'une brosse où les chaînes se recouvrent latéralement, sans pour autant s'étirer au-delà du rayon de giration d'une chaîne unique (équation 4.74), exactement comme dans le régime 4 du diagramme de la brosse en fondu compatible (figure 4.9 et figure 4.10a).

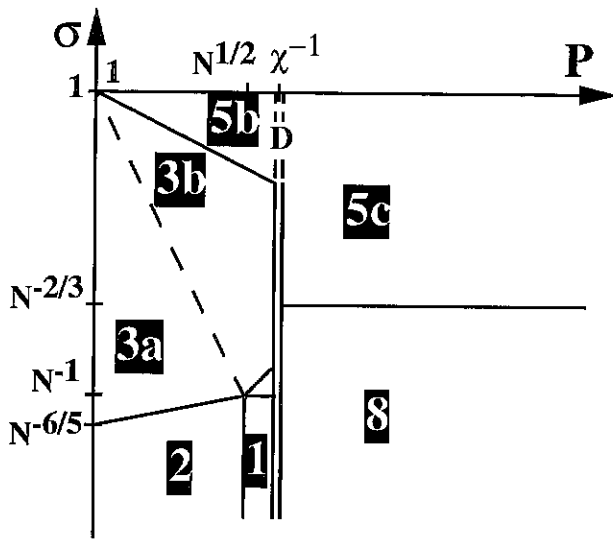


Figure 4.14: Brosse plongée dans un fondu incompatible: incompatibilité moyenne ($N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}$). Régime 8: champignons denses.

Figure 4.14: Brush immersed in an incompatible melt: medium-strength incompatibility ($N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}$). Regime 8: dense mushrooms.

Incompatibilité plus importante

Les équations 4.72 et 4.75 montrent que lorsque

$$\chi \sim N^{-2/3}, \quad (4.78)$$

le régime intermédiaire 7 disparaît. Le sous-régime 5a du régime 5 de brosse sèche (que nous étudierons au paragraphe 4.4.2) disparaît aussi. Enfin, le régime 6, correspondant à des champignons dans l'état d'incompatibilité marginale (cf. paragraphe 3.2.5), cède la place au régime 8 (figures 4.14 et 4.15); les champignons sont alors effondrés et forment des globules denses (équation 3.148):

$$R = aN^{1/3} \quad (4.79)$$

L'interface de ceux-ci avec le fondu a pour extension (équation 3.149):

$$\lambda = a\chi^{-1/2} \quad (4.80)$$

On passe ainsi directement de ce régime 8 de champignons denses au régime 5c de brosse sèche; la limite est donnée par:

$$\sigma_{8-5c} = N^{-2/3} \quad (\chi \geq N^{-2/3}) \quad (4.81)$$

Ainsi, au-delà de $\chi \sim N^{-2/3}$, on obtient pour la brosse un régime d'incompatibilité moyenne (figure 4.14):

$$N^{-2/3} \leq \chi \leq N^{-1/2}, \quad (4.82)$$

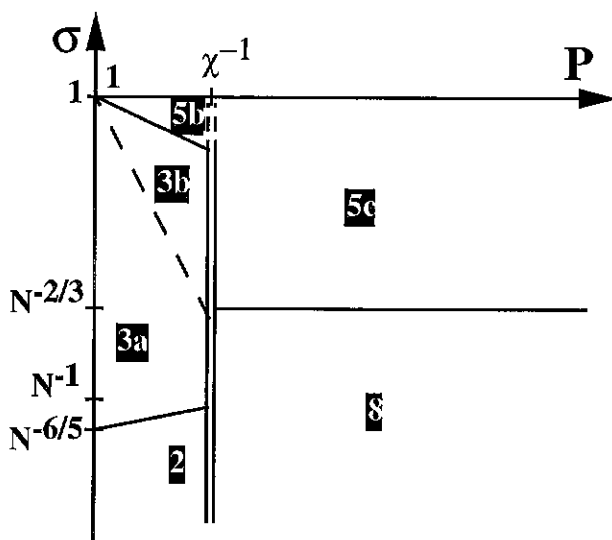


Figure 4.15: Brosse plongée dans un fondu incompatible: incompatibilité forte ($N^{-1/2} \leq \chi$).

Figure 4.15: Brush immersed in an incompatible melt: strong incompatibility ($N^{-1/2} \leq \chi$).

et un régime d'*incompatibilité forte* (figure 4.14), dans lequel les régimes 1 et 4 de la brosse en fondu compatible (figure 4.9) ont eux aussi disparu:

$$N^{-1/2} \leq \chi \quad (4.83)$$

Les différents régimes 2, 3a, 3b et 5b décrits ci-dessus demeurent inchangés⁶.

Etoile en fondu incompatible

Les propriétés statiques d'une étoile en fondu incompatible se déduisent immédiatement des considérations qui précèdent concernant une brosse, ainsi que des propriétés d'une chaîne unique, décrites au paragraphe 3.2.5. Nous ne faisons donc qu'énoncer les différents régimes. Pour une étoile de chimie donnée (f bras de longueur N monomères chacun), les figures 4.16 et 4.17 donnent le rayon de giration en fonction des paramètres extérieurs: longueur P des chaînes du fondu et paramètre enthalpique χ .

Dans tous les cas, lorsque la dissemblance chimique est suffisamment faible ($\chi \rightarrow 0$), on retrouve les régimes obtenus au paragraphe 4.3.2 pour une étoile en fondu compatible. Au-delà, on observe une extension supplémentaire du régime de l'étoile dense: pour une étoile ayant peu de bras ($f \leq N^{1/2}$), apparition de la zone 5 dans la figure 4.16; pour une étoile aux bras plus nombreux ($f \geq N^{1/2}$), extension de la zone 5 aux petits P pour $\chi > f^{2/3} N^{-4/3}$ dans la figure 4.17. Le régime d'incompatibilité marginale est également présent pour une étoile comportant peu de bras, dans un fondu de chaînes longues (zone 7 de la figure 4.16).

⁶D. R. M. Williams [88] a montré que des chaînes greffées en mauvais solvant ont tendance à s'aggréger en formant des micelles de plusieurs chaînes. Un comportement analogue est probable dans le cas présent d'un fondu incompatible; nous n'avons pas étudié cet aspect.

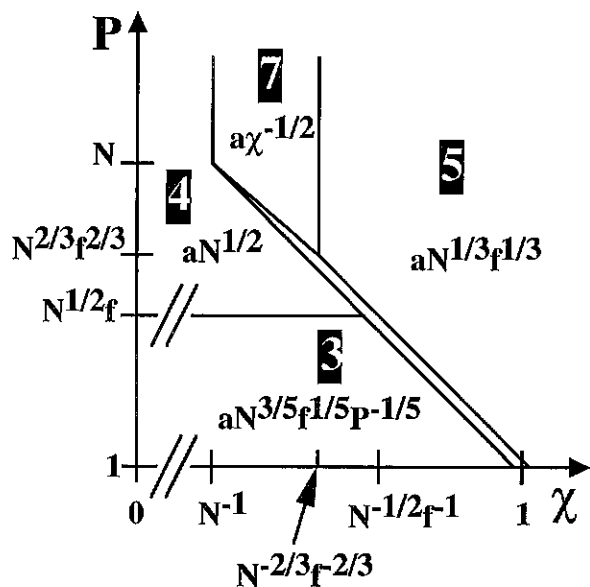


Figure 4.16: Oligo-étoile ($f \leq N^{1/2}$) plongée dans un fondu incompatible: régimes gonflé (3), gaussien (4), dense (5) et d'incompatibilité marginale (7).

Figure 4.16: Star with few arms ($f \leq N^{1/2}$) immersed in an incompatible melt: swollen (3), Gaussian (4), dense (5) and marginal incompatibility (7) regimes.

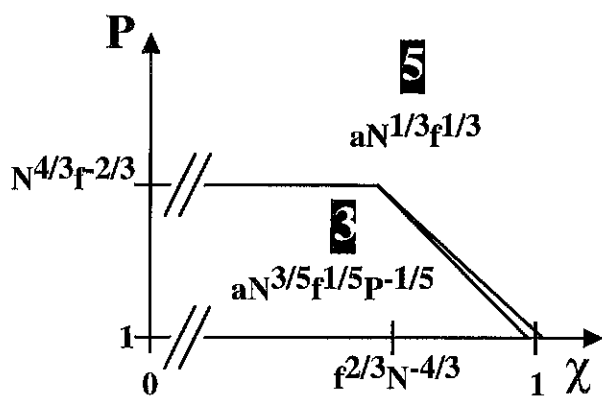


Figure 4.17: Étoile (bras nombreux, $f \geq N^{1/2}$) plongée dans un fondu incompatible: régimes gonflé (3) et dense (5).

Figure 4.17: Star (with many arms, $f \geq N^{1/2}$) immersed in an incompatible melt: swollen (3) and dense (5) regimes.

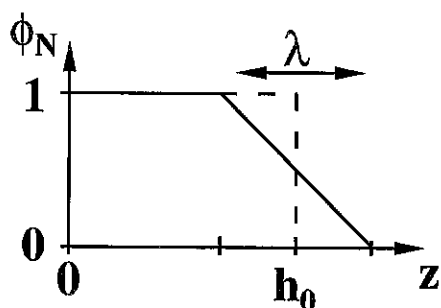


Figure 4.18: Profil de fraction volumique d'une brosse sèche. Le profil échelon $\phi_0(z)$ (en pointillés) est en fait adouci en un profil $\phi_\lambda(z)$ pour lequel l'interface est étendue sur une distance λ . L'épaisseur sèche h_0 est fixée par la longueur des chaînes et par la densité de greffage, du fait de l'incompressibilité du polymère (équation 4.84).

Figure 4.18: Volume fraction profile of a dry brush. The step profile $\phi_0(z)$ (dashed line) is smoothened (profile $\phi_\lambda(z)$) and the interface is spread over a distance λ . The dry thickness h_0 is fixed by the chain length and the grafting density, due to the polymer incompressibility (equation 4.84).

On notera la grande similitude entre le comportement d'une étoile ayant peu de bras (figure 4.16) et celui d'une chaîne unique (limite $f \rightarrow 1$ d'un faible nombre de bras, figure 3.26b).

4.4 Brosse sèche et longueur de pénétration

Une brosse est dite sèche lorsque le solvant est essentiellement absent, repoussé au-delà du volume de la brosse. Pour une brosse en bon solvant (paragraphe 4.2.1), cette situation n'est atteinte que dans la limite d'une densité de greffage maximale $\sigma \rightarrow 1$. Lorsqu'on utilise comme solvant un polymère fondu compatible, en revanche (paragraphe 4.3.1), ce régime sec est bien plus étendu (équations 4.36 et 4.37, figure 4.19).

La conformation des chaînes greffées de la brosse sèche est essentiellement indépendante des caractéristiques du fondu (poids moléculaire notamment), puisque celui-ci est exclu de la brosse. En particulier, du fait de l'incompressibilité des chaînes, l'épaisseur sèche de la brosse est fixée (équation 4.44):

$$h_0 \cong aN\sigma \quad (4.84)$$

Cependant, l'interface entre la brosse et le fondu n'est pas "raide": le fondu pénètre dans la brosse sur une distance λ (voir la figure 4.18). Cette pénétration a des conséquences sur les propriétés de mouillage de ce système, tant du point de vue statique (évaluation de l'énergie de l'interface) que du point de vue dynamique: l'interpénétration de la brosse et du fondu peut donner lieu à des enchevêtrements qui modifient les écoulements à cet interface (glissement, voir le chapitre 5). On ne rappellera pas ici les principes du mouillage. Le lecteur pourra par exemple consulter la référence [89].

Dans cette section, nous évaluons la longueur de pénétration λ du fondu dans la brosse. Celle-ci a été calculée en 1993 par Leibler, Ajdari, Mourran, Coulon et Châtenay [90]; nous présentons également un prolongement de ce travail [7].

L'interpénétration résulte d'un équilibre entre deux effets liés à l'entropie des molécules du fondu, qui favorisent l'élargissement de l'interface, et un effet lié à l'élasticité des chaînes de la brosse, qui a tendance à l'amincir.

- L'entropie de translation des molécules du fondu contribue à l'énergie libre de l'interface. Ce terme F_{trans} a été calculé plus haut (équation 3.123). Dans le cas présent cependant, les chaînes N n'ont aucun degré de liberté de translation (elles sont greffées): seule la contribution des chaînes P demeure.
- Lorsque la largeur de l'interface est plus petite que l'extension typique des molécules du fondu ($\lambda < aP^{1/2}$), de nombreuses conformations des chaînes libres (celles qui traverseraient l'interface) sont interdites. Mais cette perte même d'entropie est réduite lorsque l'interface s'épaissit; la contribution correspondante F_{conf} (équation 3.120) à l'énergie libre interfaciale, quoique positive, est donc une fonction décroissante de λ et favorise également une interface diffuse.
- Du fait de l'incompressibilité du polymère, la pénétration du fondu dans la brosse sur une distance λ donne lieu corrélativement à une extension de celle-ci au-delà de son épaisseur sèche h_0 (équation 4.84). Le coût élastique F_{brosse} qui correspond à cet étirement supplémentaire limite, quant à lui, la pénétration du fondu dans la brosse.

Nous calculons tout d'abord l'énergie élastique de la brosse lorsqu'elle est perturbée par la pénétration du fondu (paragraphe 4.4.1). Nous évaluons ensuite la longueur de pénétration λ et nous précisons la structure des chaînes de la brosse dans l'interface (paragraphe 4.4.2). Nous déduisons enfin les propriétés statiques de mouillage du fondu sur la brosse; en particulier, il existe un régime où le mouillage est total, quoique la pénétration du fondu dans la brosse soit seulement partielle (paragraphe 4.4.3).

Nous menons les calculs en utilisant simplement un profil de concentration affine (figure 4.18): nous supposons qu'une forme plus sophistiquée (et plus réaliste) n'apporte que de simples corrections à l'énergie libre et à la valeur résultante de la longueur de pénétration.

4.4.1 Energie élastique de la brosse

La pénétration du fondu dans la brosse requiert un certain volume. La brosse est initialement dense (sèche) et le polymère est essentiellement incompressible; la pénétration implique donc un déplacement réciproque d'une partie de la masse de la brosse vers le fondu. Puisque les chaînes qui la constituent sont greffées, ce déplacement de masse s'accompagne d'un étirement supplémentaire de ces chaînes. Ce surcroît d'étirement a un coût élastique, que nous nous proposons maintenant d'évaluer.

L'évaluation du coût élastique passe par la connaissance de la conformation des chaînes greffées, dans la situation non perturbée comme dans la situation interpénétrée. Nous avons indiqué plus haut (équations 4.44 et 4.45) la structure de la brosse sèche telle qu'on peut la décrire dans le cadre des lois d'échelle [83, 86]. Cette approche est insuffisante pour aborder la question de la longueur de pénétration: on ne peut faire l'économie de

l'approche de Milner, Witten et Cates⁷. Celle-ci a été développée pour le cas d'une brosse sèche [91], peu de temps après les travaux initiaux concernant la brosse en bon solvant (paragraphe 4.2.2). Nous reprenons les notations de ce paragraphe 4.2.2:

- La conformation $z(n, \rho)$ des chaînes (où n est le numéro du monomère et z la distance à la paroi) ne dépend que de la position ρ de leur extrémité libre (équation 4.10).
- Le profil de distribution $\epsilon(\rho)$ des extrémités libres (normalisé par la relation 4.9) est lié à la fraction volumique $\phi(z)$ par la relation 4.13 lorsque la conformation $z(n, \rho)$ des chaînes est connue.

Le champ auto-cohérent $V(z)$, qui décrit l'interaction locale de chaque chaîne avec son environnement, était directement lié à la fraction volumique $\phi(z)$ dans le cas de la brosse en bon solvant (équation 4.8), puisqu'il rendait compte des interactions de volume exclu entre chaînes, médiées par le solvant (paragraphe 3.1.5). Dans le cas de la brosse sèche [91], l'interaction entre les chaînes est bien plus importante puisque celles-ci occupent l'espace de façon dense. Le potentiel $V_0(z)$ n'est donc plus relié directement à la fraction volumique, mais l'argument d'isochronie, dans une analogie avec une particule classique (voir paragraphe 4.2.2), demeure valable et prouve que $V_0(z)$ est parabolique:

$$V_0(z) \simeq \frac{kT}{N^2 a^2} (h_0^2 - z^2) \quad (4.85)$$

dans le cas présent d'une brosse sèche non perturbée. Par ailleurs, la conformation $z(n, \rho)$ des chaînes conserve la même forme (cf. équation 4.11):

$$z = \rho \cdot \sin\left(\frac{\pi n}{2N}\right), \quad (4.86)$$

Seule la distribution des extrémités libres (équation 4.14) est changée. Pour une brosse sèche sans interpénétration, d'épaisseur h_0 , elle s'écrit [91]:

$$\epsilon_0(\rho, h_0) = \frac{\rho}{Na\sqrt{h_0^2 - \rho^2}} \quad (4.87)$$

Deux méthodes sont envisageables pour évaluer le coût élastique dû à l'étirement supplémentaire des chaînes:

- Il est possible [90] d'évaluer l'énergie élastique de la brosse mise en jeu lorsque les monomères du fondu ont pénétré à l'intérieur de la brosse, en sommant la valeur du potentiel $V(z)$ en tous les points de l'espace occupés par un monomère du fondu; cela revient à convoluer le potentiel avec le profil de concentration. Le coût dû à l'interpénétration s'obtient par différence entre les situations interpénétrée et non-interpénétrée. Comme seul le potentiel $V_0(z)$ de la brosse non-interpénétrée est connu, l'énergie élastique de la brosse dans le cas interpénétré est évalué à partir du potentiel non perturbé $V_0(z)$.

⁷ Un argument simple permettra de s'en convaincre. La longueur de pénétration concerne la frange externe de la brosse. Or, dans l'approche Milner-Witten-Cates, l'étirement des chaînes est moindre près de leur extrémité libre, alors qu'elle est uniforme dans l'approche Alexander-de Gennes (égale à sa valeur moyenne). On s'attend donc à ce que les extrémités de chaînes soient plus difficiles à étirer dans l'approche Alexander-de Gennes, donc à une sous-évaluation de la longueur de pénétration dans ce cadre. Nous établirons plus loin (équation 4.133) le bien-fondé de ces considérations qualitatives.

- On s'affranchit de cette approximation en explicitant la conformation $z(n, \rho)$ des chaînes et la distribution $\epsilon(\rho)$ des extrémités libres dans la situation interpénétrée. Cela est possible [7], et fournit même une méthode plus générale, en justifiant une évaluation très simple de l'énergie élastique de la brosse pour tout profil de concentration, par convolution de l'énergie élastique d'une brosse sèche non perturbée avec le profil de concentration réel.

Nous présentons maintenant ces deux méthodes.

Evaluation à partir du potentiel auto-cohérent

La première méthode [90] consiste donc à calculer le potentiel de tous les monomères de la brosse dans l'une et l'autre situations:

$$F_{\text{brosse}} = \int \{V_\lambda(z) \cdot [1 - \phi_\lambda(z)] - V_0(z) \cdot [1 - \phi_0(z)]\} \frac{dz}{a^3} \quad (4.88)$$

Le potentiel auto-cohérent $V_\lambda(z)$ en présence d'interpénétration est remplacé, par souci de simplification, par le potentiel non perturbé $V_0(z)$ (équation 4.85). Le profil élargi $\phi_\lambda(z)$ de fraction volumique et le profil échelon $\phi_0(z)$ sont indiqués sur la figure 4.18. Le surcroît d'énergie élastique résultant s'écrit:

$$\frac{F_{\text{brosse}}}{kT} \simeq \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} \quad (4.89)$$

Evaluation par une simple convolution

L'énergie élastique de la brosse sèche non perturbée (profil échelon $\phi_0(z)$) s'obtient immédiatement en lois d'échelle. Le premier terme des équations 4.2 et 4.32 prend en compte une seule chaîne greffée. Par unité de surface, on a donc:

$$F_{\text{él}} = \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{h^2}{Na^2} = \frac{h^3}{N^2 a^5}, \quad (4.90)$$

où l'épaisseur h et la densité de greffage σ sont liées par l'équation 4.84. Pour un profil quelconque, l'énergie élastique de la brosse s'obtient par convolution de l'expression 4.90 ci-dessus avec la dérivée du profil de concentration [7] (voir plus loin la justification de l'équation 4.110).

En particulier, le surcroît d'énergie élastique dû à la pénétration s'écrit simplement:

$$\begin{aligned} F_{\text{brosse}} &= \left\{ \int -\frac{d\phi_\lambda}{dh} \cdot F_{\text{él}}(h) dh \right\} - \{F_{\text{él}}(h_0)\} \\ &= \left\{ \int_{h_0-\lambda}^{h_0+\lambda} \frac{1}{\lambda} \cdot kT \frac{h^3}{N^2 a^5} dh \right\} - kT \frac{h_0^3}{N^2 a^5} \\ &= kT \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} \end{aligned} \quad (4.91)$$

On retrouve donc le résultat de la première méthode (équation 4.89).

Cette méthode de convolution (cf. équation 4.110 et la justification qui la précède) permet en fait de calculer l'énergie élastique associée à tout profil de concentration pour la brosse⁸. A titre d'exemple, il est possible de retrouver ainsi le profil de concentration parabolique de la brosse en bon solvant. L'énergie libre totale d'une telle brosse s'écrit en effet:

$$\frac{F_{\text{tot}}}{kT} = \int_0^h dz \left\{ -\frac{z^3}{N^2 a^5} \cdot \frac{d\phi(z)}{dz} \right\} + \int_0^\infty \frac{dz}{a^3} \cdot \phi^2(z) - \mu \int_0^\infty \frac{dz}{a^3} \phi(z) \quad (4.92)$$

Le premier terme est l'énergie élastique (équation 4.110); le deuxième est le terme de pression osmotique, écrit dans la limite d'une faible concentration de chaînes greffées, et qui traduit l'entropie des molécules du solvant (paragraphe 3.1.5). Le multiplicateur de Lagrange, μ , a été introduit pour forcer la condition de normalisation de la quantité de matière greffée: $\int_0^\infty \frac{dz}{a} \phi(z) \equiv \sigma N$. A une constante additive près, l'énergie libre de la brosse en bon solvant (équation 4.92) s'écrit donc:

$$\frac{F_{\text{tot}}}{kT} = \int_0^h \frac{dz}{a^3} \left[\phi(z) + \frac{z^2}{N^2 a^2} - \mu \right]^2 \quad (4.93)$$

Le profil parabolique de Milner, Witten et Cates (équation 4.12) s'en déduit après une minimisation immédiate⁹.

Justification de la deuxième méthode

Pour établir la forme très simple (équation 4.110, voir plus loin) de l'énergie élastique d'une brosse de profil $\phi(z)$ donné, il nous faut analyser les propriétés de la solution de Milner, Witten et Cates.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 4.2.2, l'approche Milner-Witten-Cates est de type champ moyen; les quantités sont moyennées dans les deux directions parallèles à l'interface; elles dépendent donc de la seule distance à la paroi solide: fraction volumique $\phi(z)$, distribution des extrémités libres $\epsilon(\rho)$, conformation des chaînes $z(n, \rho)$.

Dans l'approche en champ moyen, les interactions des chaînes greffées entre elles, et éventuellement avec les autres molécules, se font par l'intermédiaire de la fraction volumique $\phi(z)$. Par conséquent, pour un profil de concentration $\phi(z)$ donné, les chaînes greffées ont toute latitude pour ajuster leur conformation (position $z(n, \rho)$ des monomères et distribution $\epsilon(\rho)$ des extrémités libres) afin de rendre minimale l'énergie élastique globale $F_{\text{él}}$ de la brosse:

$$\frac{F_{\text{él}}}{kT} \equiv \int_0^\infty \frac{d\rho \epsilon(\rho)}{a^2} \left\{ \int_0^N dn \frac{1}{2} \left(\frac{\partial z(\rho, n)}{a \partial n} \right)^2 \right\} \quad (4.94)$$

⁸Le profil de distribution $\epsilon(\rho)$ des extrémités libres de chaînes se calcule également immédiatement par convolution, cf. équation 4.109.

⁹Cette obtention du profil parabolique pour une brosse en bon solvant rappelle celle de Pincus [92]: en prenant une forme très simplifiée $\epsilon(z) \equiv \phi(z)/N$ de la distribution d'extrémités libres, il obtient l'énergie élastique $\int_0^h \frac{dz}{a^3} \left\{ \frac{z^2}{N a^2} \cdot \frac{\phi_N(z)}{N} \right\}$, qui n'est autre que le premier terme de l'équation 4.92.

Cette expression peut s'écrire de façon légèrement différente: la conformation $z(n, \rho)$ des chaînes est une fonction croissante ¹⁰ de n ; on peut donc inverser $z(n, \rho)$ en $n(\rho, z)$ et reformuler (équation 4.94):

$$\frac{F_{\text{él}}}{kT} = \int_0^\infty \frac{d\rho \epsilon(\rho)}{a^4} \left\{ \int_0^\rho dz \frac{1}{2} \left(\frac{\partial n(\rho, z)}{\partial z} \right)^{-1} \right\} \quad (4.95)$$

Dans le cas d'un profil de concentration carré (en échelon), pour une brosse sèche sans interpénétration, d'épaisseur h_0 , la solution à ce problème de minimisation de $F_{\text{él}}$ est celle de Milner, Witten et Cates: distribution $\epsilon_0(\rho, h_0)$ des extrémités donnée par l'équation 4.87, et conformation des chaînes (équation 4.86) donnée par:

$$n_0(\rho, z) = \frac{2N}{\pi} \arcsin \left(\frac{z}{\rho} \right) \quad (4.96)$$

Cette solution satisfait à la condition $\phi(z) = 1$ sur la fraction volumique, pour tout $z \leq h_0$, $\phi(z) = 0$ au-delà, d'après la relation (équation 4.13):

$$\phi(z) \equiv \int_z^\infty d\rho \epsilon(\rho) \left(\frac{a \partial n(\rho, z)}{\partial z} \right), \quad (4.97)$$

Dans le cas général qui nous intéresse, il est également possible de trouver une solution $\epsilon^*(\rho)$ (distribution d'extrémités) et $n^*(\rho, z)$ (conformation des chaînes) qui minimise l'énergie élastique (équation 4.95) en satisfaisant à l'équation 4.97 ci-dessus pour un profil de fraction volumique $\phi(z)$ quelconque donné.

Ecrivons en effet que les fonctions $\epsilon^*(\rho)$ et $n^*(\rho, z)$ minimisent $F_{\text{él}}$ pour un profil de concentration (cf. équation 4.97) donné par:

$$\phi^*(z) \equiv \int_z^\infty d\rho \epsilon^*(\rho) \left(\frac{a \partial n^*(\rho, z)}{\partial z} \right), \quad (4.98)$$

Faisons légèrement varier ces fonctions:

$$\epsilon(\rho) \equiv \epsilon^*(\rho) + \delta\epsilon(\rho) \quad (4.99)$$

$$n(\rho, z) \equiv n^*(\rho, z) + \delta n(\rho, z) \quad (4.100)$$

avec les conditions aux limites:

$$\delta n(\rho, 0) = \delta n(\rho, \rho) = 0 \quad (4.101)$$

pour tout ρ ¹¹.

¹⁰On peut toujours remplacer une conformation $z(n, \rho)$ non monotone par une conformation croissante qui contribue exactement autant au profil de concentration, mais dont l'énergie élastique est moindre.

¹¹Ces conditions aux limites (équation 4.101) garantissent que la chaîne commence toujours à la paroi pour $n = 0$, et finisse à l'altitude ρ pour $n = N$. Elles n'impliquent aucune perte de généralité, car les fonctions $(\delta n, \delta\epsilon)$ qui ne respecteraient pas l'équation 4.101 correspondraient en fait simplement à une reparamétrisation de $n(z)$ et à une variation $\delta\epsilon$ modifiée, par rapport aux couples $(\delta n, \delta\epsilon)$ qui vérifient cette équation.

La variation correspondante de l'énergie élastique totale de la brosse et du profil de concentration est donnée par:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_{\text{él}}}{kT} &= \frac{1}{2a^4} \int_0^{h_0} d\rho \int_0^\rho dz \left\{ \frac{\delta\epsilon}{\partial_z n^*} - \epsilon^* \cdot \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n^*)^2} \right\} \\ &+ \frac{1}{2a^4} \int_0^{h_0} d\rho \int_0^\rho dz \left\{ \epsilon^* \cdot \frac{(\partial_z \delta n)^2}{2(\partial_z n^*)^3} - \delta\epsilon \cdot \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n^*)^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.102)$$

$$\begin{aligned} \delta\phi(z) &= \int_z^{h_0} d\rho \{ \epsilon^* \cdot a \partial_z \delta n + \delta\epsilon \cdot a \partial_z n^* \} \\ &+ \int_z^{h_0} d\rho \{ \delta\epsilon \cdot a \partial_z \delta n \} \end{aligned} \quad (4.103)$$

Dans les équations ci-dessus, la première ligne est la variation au premier ordre, et la deuxième ligne est le deuxième ordre de la variation. La forme de la fonction de conformation des chaînes,

$$n^*(\rho, z) = n_0(\rho, z), \quad (4.104)$$

utilisée par Milner, Witten et Cates (équation 4.96), possède certaines propriétés si l'on tient compte des conditions aux limites sur δn (équation 4.101); ainsi:

$$\int_0^\rho dz \frac{1}{\partial_z n_0} = \frac{\pi^2 \rho^2}{8N} = \frac{\pi^2}{4N^2} \int_0^\rho dz n_0 \cdot z^2 \quad (4.105)$$

$$\int_0^\rho dz \frac{\partial_z \delta n}{(\partial_z n_0)^2} = \frac{\pi^2}{2N^2} \int_0^\rho dz \delta n \cdot z = -\frac{\pi^2}{4N^2} \int_0^\rho dz \partial_z \delta n \cdot z^2 \quad (4.106)$$

Pour ce choix $n^* = n_0$ (équation 4.104), la variation de $F_{\text{él}}$ et celle de ϕ , à l'ordre 2 (équations 4.102 et 4.103), sont donc liées par:

$$\frac{\delta F_{\text{él}}}{kT} = \int_0^h \frac{dz}{a^5} \left[\frac{z^2 \pi^2}{8N^2} \cdot \delta\phi(z) \right] + A \quad (4.107)$$

où le terme

$$A = \int_0^{h_0} d\rho \frac{1}{4a^4} \epsilon^* \cdot \frac{(\partial_z \delta n)^2}{(\partial_z n^*)^3} \quad (4.108)$$

est strictement positif pour des variations δn et $\delta\epsilon$ non nulles.

L'équation 4.107 prouve que dès lors que la conformation des chaînes ¹² est donnée par n_0 (équation 4.96), toute variation qui respecte le profil de concentration $\phi^*(z)$ fixé (équation 4.98) (c'est-à-dire pour laquelle $\delta\phi = 0$), ne peut qu'accroître l'énergie élastique de la brosse ($A \geq 0$).

Le couple $n^* = n_0$ (équation 4.96) et ϵ^* décrit donc effectivement la structure d'une brosse dont le profil de concentration est $\phi^*(z)$.

Pour finir, il reste donc à inverser l'équation 4.98 pour exprimer la distribution d'extrémités en fonction du profil de fraction volumique qu'on s'est fixé:

$$\epsilon^*(\rho) = \int_\rho^\infty -\frac{d\phi^*(h)}{dh} \cdot \epsilon_0(\rho, h) dh, \quad (4.109)$$

¹²Il n'y a pas de condition sur ϵ^* . Cette absence de restriction sur le choix de ϵ^* avait été indiquée par Zhulina et Borisov [93] dans d'autres notations.

où ϵ_0 est donné par l'équation 4.87. L'énergie libre élastique de la brosse s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{él}}\{\phi^*(z)\}}{kT} &= \int_0^\infty \left\{ -\frac{d\phi^*(z)}{dz} \cdot F_{\text{él}}(h_0 \equiv aN\sigma) \right\} dz \\ &= \int_0^\infty dz \left\{ -\frac{\pi^2}{24} \cdot \frac{z^3}{N^2 a^5} \cdot \frac{d\phi^*(z)}{dz} \right\} \end{aligned} \quad (4.110)$$

où $F_{\text{él}}(h_0)$ est donné par l'équation 4.90 (dans laquelle nous avons omis de préciser les facteurs numériques).

4.4.2 Longueur de pénétration et structure de l'interface

Disposant maintenant du surcroît F_{brosse} d'énergie élastique de la brosse (évalué au paragraphe 4.4.1 précédent, équation 4.89) dû à la pénétration du fondu sur une longueur λ et à l'étirement supplémentaire des chaînes greffées qui en résulte, nous pouvons évaluer cette longueur de pénétration λ de deux manières différentes. D'une part, l'énergie libre totale de l'interface est constituée de trois termes, présentés au début de cette section 4.4. La longueur de pénétration λ s'en déduit maintenant immédiatement par minimisation. D'autre part, par des arguments de lois d'échelle et à partir de la seule énergie élastique de la brosse (équation 4.89), il est possible de retrouver la contribution à l'énergie libre interfaciale provenant des molécules du fondu, ainsi que la longueur de pénétration.

Nous évaluons la longueur de pénétration par ces deux méthodes; nous traitons aussi le cas d'un fondu chimiquement différent (cf. paragraphe 4.3.3). Nous décrivons enfin la conformation des chaînes greffées dans l'interface.

Energie libre interfaciale totale et longueur de pénétration

L'énergie libre interfaciale, dont les différents termes ont été présentés au début de la section 4.4, s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{int}}}{kT} &= \frac{F_{\text{brosse}}}{kT} + \frac{F_{\text{trans}}}{kT} + \frac{F_{\text{conf}}}{kT} \\ &= \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} - \frac{\lambda}{Pa^3} + \frac{1}{\lambda a} \end{aligned} \quad (4.111)$$

La minimisation de cette expression fait apparaître une valeur particulière de l'indice de polymérisation des chaînes du fondu:

$$P^* = N^{2/3} \sigma^{-2/3} \quad (4.112)$$

Cette valeur marque la transition entre les deuxième et troisième termes de l'énergie interfaciale. Pour un fondu de chaînes longues, l'entropie de translation des molécules est faible: c'est le terme conformationnel F_{conf} qui est prépondérant dans l'énergie libre du fondu; la longueur de pénétration [90] résulte de l'équilibre avec le terme F_{brosse} d'énergie élastique de la brosse:

$$\lambda = \lambda_a \equiv a\sigma^{-1/3} N^{1/3} \quad (P > P^* = N^{2/3} \sigma^{-2/3}) \quad (4.113)$$

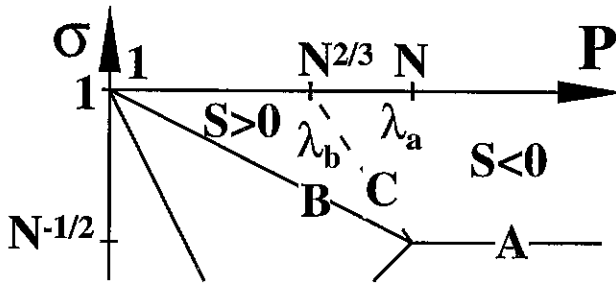


Figure 4.19: Longueur de pénétration λ et propriétés de mouillage (paramètre d'étalement S) d'un fondu sur une brosse de même nature chimique, dans le régime où la pénétration n'est que partielle (régime sec 5 de la figure 4.9).

Figure 4.19: Penetration length λ and wetting properties (spreading parameter S) of a melt on a chemically identical brush, in the partial penetration regime (dry regime 5 of figure 4.9).

Pour un fondu de courtes chaînes, au contraire, l'entropie de translation des molécules (F_{trans}) est prépondérante parmi les deux contributions du fondu à l'énergie libre; la longueur de pénétration [7] s'écrit alors:

$$\lambda = \lambda_b \equiv a\sigma^{-1}NP^{-1} \quad (P < P^* = N^{2/3}\sigma^{-2/3}) \quad (4.114)$$

Ces deux régimes sont représentés sur la figure 4.19. La pénétration devient totale ($\lambda \sim h_0 = aN\sigma$) à la frontière du régime sec de la brosse, à savoir lorsque $\sigma = N^{-1/2}$ (équation 4.36) pour λ_a ($P \geq P^*$, ligne A de la figure 4.19), et lorsque $\sigma = P^{-1/2}$ (équation 4.37) pour λ_b ($P \leq P^*$, ligne B de la figure 4.19).

La limite $P = P^*$ (équation 4.112) entre les deux régimes de longueur de pénétration (ligne C de la figure 4.19) correspondent à une interpénétration sur une distance de l'ordre de la taille moléculaire:

$$\lambda \sim aP^{1/2} \quad (P \sim P^*) \quad (4.115)$$

Ceci peut se comprendre à partir de l'interprétation des termes F_{conf} et F_{trans} (présentés au paragraphe 3.2.4).

D'une part, l'interface constitue un coût entropique pour les chaînes, qui doivent rebrousser chemin dans leur fondu: leur choix conformationnel est réduit puisqu'elles perdent un degré d'orientation. L'énergie libre correspondante est de l'ordre de kT . Cette perte entropique se fait sentir sur environ $m = \lambda^2/a^2$ monomères pour chaque brin de chaîne [21]. Dans l'épaisseur λ , ces brins sont au nombre de $\lambda/(ma^3)$. L'énergie libre conformationnelle due à la présence de l'interface est donc de l'ordre de $F_{\text{conf}} = kT \cdot \frac{\lambda}{ma^3}$ (équation 3.120). Lorsque la taille $aP^{1/2}$ des molécules est voisine de l'épaisseur λ de l'interface, les brins sont en fait des chaînes entières ($m = P$), et F_{conf} vaut environ kT par chaîne (brin) présente dans l'interface.

D'autre part, le terme F_{trans} , qui correspond à l'entropie de translation des chaînes du fondu, s'écrit $F_{\text{trans}} \simeq -kT\lambda/(Pa^3)$ (équation 3.123), et équivaut donc aussi à kT par chaîne présente dans l'épaisseur de l'interface.

Ceci explique pourquoi la transition entre F_{conf} et F_{trans} ($P \sim P^*$) correspond à une longueur de pénétration de l'ordre de la taille moléculaire (équation 4.115).

Arguments d'échelle et longueur de pénétration

A partir d'arguments d'échelle et en utilisant la seule expression F_{brosse} du supplément d'énergie élastique de la brosse, il est possible de déterminer la forme de la contribution F_{fondu} du fondu à l'énergie libre interfaciale, ainsi que la longueur de pénétration λ . Les arguments sont les suivants:

- L'énergie libre F_{fondu} reflète l'entropie des molécules du fondu; elle favorise donc une interface diffuse: c'est une fonction décroissante de son épaisseur λ .
- Puisqu'il s'agit d'une pénétration partielle dans la brosse ($\lambda \ll h_0$), F_{fondu} ne doit dépendre que du poids moléculaire P du fondu, et du profil de concentration (donc de λ), mais il n'y a aucune raison que cette énergie libre dépende explicitement de N ou de σ (autrement que par l'intermédiaire du profil de concentration, caractérisé par λ).
- La pénétration totale ($\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$) intervient lorsque la brosse est à la limite du régime sec, ce qui se produit pour $\sigma = N^{-1/2}$ (équation 4.36, ligne A de la figure 4.19), ou pour $\sigma = P^{-1/2}$ (équation 4.37, ligne B de la figure 4.19).

Supposons que $F_{\text{fondu}}(\lambda, P)$ a la forme d'une loi de puissance:

$$F_{\text{fondu}}(\lambda, P) = \pm \frac{\text{const}}{a^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{a}\right)^\alpha P^\beta \quad (4.116)$$

où le signe est choisi en fonction de l'exposant α pour que $F_{\text{fondu}}(\lambda, P)$ soit une fonction décroissante de λ . Si l'on minimise l'énergie libre totale $F_{\text{int}} = F_{\text{conf}} + F_{\text{fondu}}$ en utilisant l'expression de F_{brosse} calculée plus haut (équation 4.89), on obtient:

$$\lambda \simeq aP^{\beta/(2-\alpha)} \left(\frac{N}{\sigma}\right)^{1/(2-\alpha)} \quad (4.117)$$

Si l'on impose que $\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$ pour $\sigma = N^{-1/2}$ (équation 4.36, ligne A de la figure 4.19), on obtient $\beta = 0$, $\alpha = -1$, et finalement (équations 4.116, 4.117, 3.120 et 4.113):

$$F_{\text{fondu}} = F_{\text{conf}} \quad \text{et} \quad \lambda = \lambda_a \quad (4.118)$$

Au contraire, si l'on impose que $\lambda \simeq h_0 = aN\sigma$ pour $\sigma = P^{-1/2}$ (équation 4.37, ligne B de la figure 4.19), on obtient $\beta = -1$, $\alpha = +1$, soit (équations 4.116, 4.117, 3.123 (terme en P seulement) et 4.114):

$$F_{\text{fondu}} = F_{\text{trans}} \quad \text{et} \quad \lambda = \lambda_b \quad (4.119)$$

Longueur de pénétration pour un fondu incompatible

Si la brosse sèche est exposée à un fondu chimiquement incompatible, il s'adjoint une composante enthalpique, F_{chim} (équation 3.121), à l'énergie libre interfaciale considérée jusqu'ici (équation 4.111). Celle-ci s'écrit donc maintenant:

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{int}}}{kT} &= \frac{F_{\text{brosse}}}{kT} + \frac{F_{\text{trans}}}{kT} + \frac{F_{\text{conf}}}{kT} + \frac{F_{\text{chim}}}{kT} \\ &= \frac{\sigma}{Na^2} \cdot \frac{\lambda^2}{a^2} - \frac{\lambda}{Pa^3} + \frac{1}{\lambda a} + \chi \frac{\lambda}{a^3} \end{aligned} \quad (4.120)$$

Le régime de la brosse sèche ($h = aN\sigma$) est alors un peu plus étendu, comme il a été dit au paragraphe 4.3.3. Outre les deux sous-régimes 5a et 5b correspondant à une longueur de pénétration λ_a (équation 4.113) ou λ_b (équation 4.114), il apparaît alors un autre sous-régime 5c dans la zone sèche (représenté sur la figure 4.13), caractérisé par une longueur de pénétration

$$\lambda_c = a\chi^{-1/2}, \quad (4.121)$$

égale à celle entre deux fondus incompatibles (équation 3.118).

La transition entre les régimes 5b et 5c (ligne D de la figure 4.13), correspond au moment où le coût enthalpique $F_{\text{chim}} = \chi kT \cdot \lambda/a^3$ et l'énergie libre $F_{\text{trans}} = kT \cdot \lambda/(Pa^3)$ de translation des molécules du fondu (équation 4.120) sont du même ordre. Le rayon de giration des molécules du fondu dans le régime 5c est également de l'ordre de l'épaisseur de l'interface à cette limite. On passe alors brusquement (variation rapide de λ) d'un équilibre entre entropie de translation et énergie élastique des chaînes greffées (F_{trans} et F_{brosse} , régime 5b), à un équilibre entre entropie conformationnelle des molécules du fondu et enthalpie d'origine chimique (F_{conf} et F_{chim} , régime 5c).

La transition entre les régimes 5a et 5c (ligne A2 de la figure 4.13), correspond au moment où, face à la tendance à l'élargissement de l'interface, due au terme conformationnel (F_{conf}), l'équilibre est assuré non plus par l'élasticité des chaînes de la brosse (F_{brosse}), mais par le terme enthalpique F_{chim} . Cette transition correspond aussi au moment où les blobs constituant l'interface, contenant $g_\lambda = N^{2/3}\sigma^{-2/3}$ monomères (voir les équations 4.124 et 4.126 ci-dessous), sont à la limite de solubilité dans le fondu P (équation 3.119).

Quant à la transition avec le régime intermédiaire $h = a\chi^{-1/2}$ (équation 4.77) sur la ligne A1 de la figure 4.13 (équation 4.72), elle correspond bien sûr à la pénétration totale ($\lambda \sim aN\sigma$). Notons que dans le voisinage de cette limite (pour $\sigma < N^{-1/2}$), la brosse est comprimée ($h < aN^{1/2}$) du fait de l'incompatibilité chimique. Ce confinement est bien sûr défavorable: son coût (équation 3.47) est de l'ordre de

$$F_{\text{compr}} = kT \cdot \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{Na^2}{(aN\sigma)^2} \quad (4.122)$$

En fait, le confinement ne devient important, vis-à-vis de F_{conf} et de F_{chim} (régime 5c), qu'à cette limite A1 (équation 4.72) avec le régime 7 de brosse totalement interpénétrée.

Remarques

Les résultats sur la longueur de pénétration (équations 4.113, 4.114 et 4.121), appellent quelques remarques.

- Dans la limite d'une densité de greffage maximale ($\sigma \rightarrow 1$), les chaînes sont entièrement étirées; elles n'ont plus la possibilité de s'étirer davantage pour laisser entrer les chaînes du fondu. On s'attend donc à ce que la longueur de pénétration soit réduite à la taille d'un monomère. Ce n'est pas le cas pour les résultats présentés plus haut. En fait, l'extensibilité finie des chaînes n'est pas prise en compte dans l'approche originelle de Milner, Witten et Cates, mais seulement dans un travail ultérieur de Shim et Cates [94]. Il faudrait développer dans la même direction le traitement de la longueur de pénétration.

- Un aspect satisfaisant du résultat λ_b (équation 4.114) est que cette expression de la longueur de pénétration décroît avec le poids moléculaire P des chaînes du fondu. Ceci est en accord qualitatif avec des profils de concentration mesurés par Marzolin [95] sur des brosses de PDMS de densité de greffage modérée, ainsi qu'avec les résultats de Liu *et al* [76] sur les propriétés de mouillage d'un film de PS sur la surface d'un film de copolymères blocs PVP-PS.
- Dans la plupart des formules (par exemple pour le poids moléculaire critique P^* , équation 4.112), les éventuels coefficients numériques sont omis.
- Si l'on se restreint au cas où le fondu est de même nature chimique que la brosse, les différents termes de l'énergie libre (énergie élastique de la brosse, translation des molécules du fondu, restriction de conformation des chaînes du fondu près de l'interface) sont d'origine entropique. Selon le mot de Lubensky [96], c'est une manifestation du triomphe de l'entropie en matière molle.

Structure de l'interface

Pour étudier la structure de l'interface, nous nous intéressons à la conformation des chaînes dans cette région. Le "blob" (paragraphe 3.1.3) est l'échelle de longueur pour laquelle les chaînes passent d'un comportement de marche aléatoire (aux petites échelles) à un comportement étiré (aux échelles plus grandes). Avec les notations employées au paragraphe 4.4.1, la taille Λ_{MWC} du blob est définie par:

$$\frac{\partial n_0}{\partial z} \equiv \frac{g}{\Lambda_{\text{MWC}}}, \quad (4.123)$$

où g est le nombre de monomères par blob:

$$\Lambda_{\text{MWC}} = ag^{1/2} \quad (4.124)$$

On obtient les caractéristiques des blobs situés à l'extrémité de la brosse ($\rho \simeq h_0$, $z \simeq \rho - \Lambda_{\text{MWC}}$) en utilisant l'expression de la conformation $n_0(\rho, z)$ des blobs (équation 4.96):

$$\frac{\partial n_0}{\partial z} \simeq \frac{2N/\pi}{\sqrt{(2\rho\Lambda_{\text{MWC}})}} \quad (4.125)$$

Si l'on omet les facteurs numériques, on obtient:

$$\Lambda_{\text{MWC}} \simeq aN^{1/3}\sigma^{-1/3} \quad (4.126)$$

Ainsi, dans le régime 5a de la figure 4.19, l'interface est constituée d'une seule épaisseur de blobs, appartenant aux différentes chaînes:

$$\lambda_a \simeq \Lambda_{\text{MWC}} \quad (P > P^*) \quad (4.127)$$

Dans le régime 5b, au contraire (fondu de chaînes courtes), l'interface ressemble à une brosse, avec plusieurs couches de blobs:

$$\lambda_b > \Lambda_{\text{MWC}} \quad (P < P^*) \quad (4.128)$$

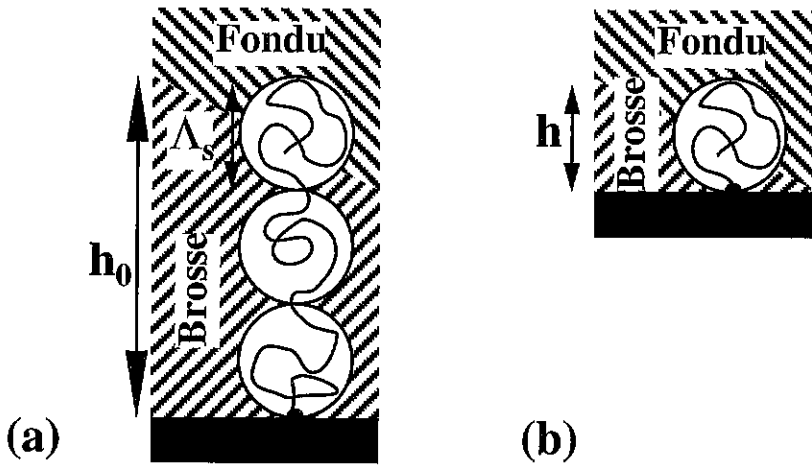


Figure 4.20: Longueur de pénétration du fondu dans la brosse dans le régime sec (5), d'après l'approche en lois d'échelle. Le dernier blob de chaque chaîne (a) a la même conformation qu'une chaîne d'une brosse plus courte (b). Celle-ci est tout juste dans un régime (4) de pénétration totale; dans la brosse initiale (a), le fondu pénètre donc sur l'épaisseur du dernier blob.

Figure 4.20: Penetration length of the melt inside the brush in the dry regime (5) according to scaling. The last blob of each grafted chain (a) has the same conformation as a shorter chain (b). This shorter chain is just at the edge of regime 4 where penetration is complete. Hence, in the initial brush (a), the melt penetrates the last blob.

Il peut être intéressant, à ce stade, de considérer l'interface sous l'angle des lois d'échelle. La taille du blob, dans l'approche en lois d'échelle, a été calculée par Aubouy *et al* [86] (équation 4.45):

$$\Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.129)$$

Dans l'approche en lois d'échelle, le comportement des chaînes est identique (paragraphe 4.2.1). Ainsi, le dernier blob de chaque chaîne (figure 4.20a) se comporte comme si chaque chaîne avait g monomères seulement (figure 4.20b). Par conséquent, l'épaisseur de la brosse courte équivalente (figure 4.20b) est égale à la taille du blob:

$$ag\sigma = h = \Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.130)$$

Elle est caractérisée par:

$$\sigma = g^{-1/2} \quad (4.131)$$

Elle est donc juste dans le régime 4 de pénétration totale (figure 4.9, équation 4.36). En d'autres termes, la brosse longue initiale (figure 4.20a) est interpénétrée avec le fondu sur une distance correspondant à la taille du dernier blob. La longueur de pénétration est donc donnée, dans le cadre des lois d'échelle, par:

$$\lambda_s = \Lambda_s = a\sigma^{-1} \quad (4.132)$$

Ainsi, les valeurs de longueur de pénétration issues de l'approche Milner-Witten-Cates, λ_a (équation 4.113) et λ_b (équation 4.114), sont supérieures à la valeur λ_s (équation 4.132) issue des lois d'échelle:

$$\lambda_s < \lambda_a \quad \text{et} \quad \lambda_s < \lambda_b \quad (4.133)$$

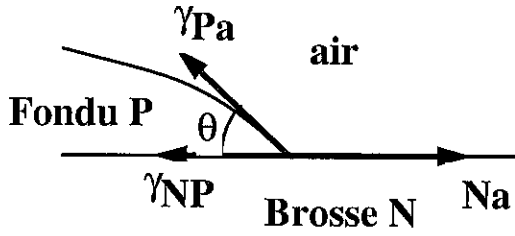


Figure 4.21: Ligne de contact entre l'air, le fondu et la brosse. La ligne subit trois tensions de surface. Si le paramètre d'étalement S (équation 4.134) est positif (γ_{Na} importante), il n'y a pas d'équilibre possible, et le fondu continue de s'étaler. Si $S < 0$, il y a un angle d'équilibre θ fini (équation 4.135).

Figure 4.21: Contact line between the air, the melt and the brush. The line is subjected to three surface tensions. If the spreading parameter S (equation 4.134) is positive (high γ_{Na}), there is no possible equilibrium and the melt keeps spreading. If $S < 0$, there is a finite equilibrium angle θ (equation 4.135).

C'est ce que nous annonçons (paragraphe 4.4.1 et note 7): dans l'approche Milner-Witten-Cates, les chaînes sont moins étirées à leur extrémité libre, et la brosse se laisse pénétrer plus facilement par le fondu.

4.4.3 Propriétés statiques de mouillage

La connaissance de la longueur de pénétration (paragraphe 4.4.2) nous permet d'aborder maintenant les propriétés de mouillage du système. Le mouillage de la brosse par le fondu est gouverné par la tension de surface γ des trois interfaces en présence lors de l'étalement (figure 4.21): brosse-air (γ_{Na}), fondu-air (γ_{Pa}) et brosse-fondu (γ_{NP}). Si l'énergie γ_{Na} de l'interface brosse-air est très élevée, c'est-à-dire si le paramètre d'étalement

$$S \equiv \gamma_{Na} - \gamma_{NP} - \gamma_{Pa} \quad (4.134)$$

est positif, il n'y a pas d'angle θ d'équilibre (figure 4.21): la ligne de contact est en mouvement, le fondu continue de s'étaler et le mouillage est total. Si le paramètre d'étalement est négatif, en revanche, il existe un angle θ qui assure l'équilibre de la ligne de contact. Il est donné par la loi de Young:

$$\gamma_{Na} = \gamma_{NP} + \gamma_{Pa} \cos(\theta) \quad (4.135)$$

Evaluons maintenant les trois tensions de surface [90]. On peut supposer que l'énergie interfaciale γ_{Pa} (fondu-air) est l'énergie libre interfaciale F_{fondu} du fondu (équation 4.120), évaluée pour une très faible longueur de pénétration (puisque l'air est un mauvais solvant pour le polymère):

$$\begin{aligned} \gamma_{Pa} = F_{\text{fondu}}(\lambda \approx a) &= [F_{\text{trans}} + F_{\text{conf}}](\lambda \approx a) \\ &\simeq F_{\text{conf}}(\lambda \approx a) \\ &\simeq \frac{kT}{a^2} \end{aligned} \quad (4.136)$$

La brosse étant constituée du même polymère, on peut supposer [90] que l'interface brosse-air a la même énergie, avec cependant une petite correction correspondant à l'énergie élastique de la brosse:

$$\begin{aligned}\gamma_{Na} &= \gamma_{Pa} + F_{\text{brosse}}(\lambda \approx a) \\ &= \frac{kT}{a^2} \cdot \left(1 + \frac{\sigma}{N}\right)\end{aligned}\quad (4.137)$$

Quant à l'énergie de surface de l'interface brosse-fondu, elle est donnée par l'équation 4.120, prise pour la valeur de λ correspondante (équations 4.113, 4.114 ou 4.121):

$$\gamma_{NP} = F_{\text{brosse}}(\lambda) + F_{\text{fondu}}(\lambda) + F_{\text{chim}}(\lambda) \quad (4.138)$$

Dans le régime 5a, la longueur de pénétration $\lambda = \lambda_a$ (équation 4.113) correspond à une tension de surface brosse-fondu de l'ordre de:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = \frac{\sigma^{1/3}}{N^{1/3}} \quad (4.139)$$

Il s'ensuit (équations 4.134, 4.136 et 4.137) que le paramètre d'étalement est négatif. L'angle de contact correspondant (équation 4.135) varie comme:

$$\theta \sim \frac{\sigma^{1/6}}{N^{1/6}} \quad (\text{régime 5a}) \quad (4.140)$$

Dans le régime 5b, la longueur de pénétration vaut $\lambda = \lambda_b$ (équation 4.114). La tension de surface brosse-fondu s'écrit:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = -\frac{N}{\sigma P^2} \quad (4.141)$$

Le paramètre d'étalement correspondant est positif; il y a mouillage total dans ce régime:

$$\theta = 0 \quad (\text{régime 5b}) \quad (4.142)$$

Il est intéressant de constater que le mouillage du fondu sur la brosse est total dans ce régime, alors même que la pénétration est seulement partielle:

$$\lambda_b < h_0 = aN\sigma \quad (4.143)$$

Cette situation est à l'opposé de celle d'un liquide qui mouillerait partiellement la surface externe d'un matériau solide poreux, mais qui saturerait cependant son volume (ses pores étant suffisamment fins). La différence essentielle entre ces deux situations provient du fait que le matériau poreux en question est indéformable, alors que le "poreux" que constitue la brosse polymère ne peut absorber le liquide qu'en contrepartie d'une pénalité élastique.

Dans le régime 5c, avec une longueur de pénétration $\lambda = \lambda_c$ (équation 4.121), la tension de surface brosse-fondu s'écrit:

$$\frac{a^2}{kT} \cdot \gamma_{NP} = \chi^{1/2} \quad (4.144)$$

L'angle de contact (équation 4.135) s'écrit:

$$\theta \sim \chi^{1/4} \quad (\text{régime 5c}) \quad (4.145)$$

Propriétés dynamiques de mouillage

Mentionnons seulement le fait que le signe du paramètre d'étalement (équation 4.134) constitue le moteur du mouillage dynamique, et que le degré d'interpénétration entre la brosse et le fondu, caractérisé par λ , détermine la friction qui ralentit l'étalement éventuel.

Chapitre 5

Glissement d'un polymère fondu sur une surface solide greffée

Résumé

Sur une surface solide lisse et non-adsorbante, l'écoulement d'un polymère fondu donne lieu à un glissement. Ce glissement est réduit si des chaînes polymères sont présentes à la paroi.

Dans ce chapitre, nous présentons une modélisation de cette réduction du glissement fondée sur des mécanismes moléculaires. Les prédictions du modèle sont explicitées, comparées à celles d'autres modèles moléculaires, et confrontées aux résultats d'expériences récentes.

Abridged English version

Low friction between a polymer melt and a solid surface can be obtained, and slippage occurs (figure 5.1). This achievement makes it possible to infer and to test some hypothesis on the dynamics of flexible polymers.

5.1 Basic ideas on slippage

5.1.1 Discovery and interpretation of wall slip

Mooney showed that slip may occur at the interface between a polymer melt and a solid wall. The explanation for this fact is as follows. The friction between the solid wall and each monomer that is in contact with it is roughly the same as the friction between two monomers (equation 5.3). The melt viscosity, however, is much greater than that of a liquid of monomers. Hence, very high values of the extrapolation length (figure 5.1) can be obtained (equation 5.5).

5.1.2 "Door-mat" effect

The presence of anchored polymer chains at the interface reduces slippage significantly.

5.1.3 Slip measurements

Capillary and planar simple shear experiments were performed.

5.2 Experiments on a model system

Emmanuel Durliat, John Paul Folkers, Hubert Hervet, Liliane Léger, Gilles Massey and Kalman Migler led carefully designed experiments.

Planar geometry was chosen. The shear stress is uniform: no shear-dependent bulk phenomenon should occur at the interface due to non-uniform shear stress, as it could in capillary experiments.

The experimental set-up makes it possible to detect and measure the low slippage velocities V that occur before the slip transition.

Surface treatment is essential for the control of the presence and number of polymer chains at the interface; the theoretical interpretation was made easier because it was possible to use grafted, reasonably monodisperse chains rather than adsorbed layers.

5.3 Concepts and microscopic modelizations I

The different parameters of the system are the grafting density σ , the length N of the grafted chains and P of the mobile chains.

The description of the phenomenon involves microscopic and macroscopic steps (figure 5.11). From the measured slippage velocity V (velocity of the melt at the solid surface), the microscopic modelization yields the friction force F_V that is exerted on each grafted chain, taking into account the possible retroaction due to chain stretching. The shear stress τ is then derived from F_V and from the grafting density σ . The shear rate $\dot{\gamma}$ is related to the slippage velocity V and to the extrapolation length b , but also to the

stress τ and to the viscosity η_P . Hence, with the velocity as a parameter, the stress is derived from modelization, and the viscosity is known. We can then deduce therefrom the extrapolation length b , which we plot as a function of the velocity V .

We now give a more precise description of the microscopic modelization, whose main scope is thus to evaluate the friction force F_V as a function of velocity. A first model [97] was built in 1992. It accounts for most features of the experimental results. But concerning one point, predictions differ qualitatively from experimental results (figure 5.12). Other models were constructed to close the gap. In the next sections, we present in detail the concepts that form the basis for some of the models, as well as what was brought by other models.

Thus, two successive approaches are presented as for the elementary friction mechanism. Each of them has different versions.

The *forced sliding mechanism* [98, 97, 1, 2, 3] is described in the present section 5.3 and in the next section. The *trapping number* (average number X of melt chains that are entangled with each grafted chain), can be estimated in several ways, *a priori*. We discuss the corresponding models.

The *tube renewal mechanism* [99, 100] can be used for the slippage problem [4]. We discuss the possible values of the corresponding constant K_{RT} (section 5.5).

In each one of the two approaches, we study the chain behaviour (stretching) and its influence on friction. It is thus possible to make a choice between some of the variants.

5.3.1 Force exerted by each sliding chain

The conformations of the grafted N chains can be considered as frozen, because their relaxation is similar to that of branched polymers, i.e., very slow. Hence, mobile chains P that get into close contact with an N chain have to slide around the grafted obstacle (figure 5.13).

The curvilinear, sliding velocity V_{tube} is much faster than the overall melt velocity V . Consequently, additional dissipation occurs; it corresponds to a certain force f_V (equation 5.12) exerted by each sliding melt chain, i.e., by each P chain that is entangled with a grafted chain. The total force F_V exerted on a grafted chain also depends on the *trapping number* X (equation 5.14), which is the average number of P chains entangled with each grafted chain.

5.3.2 Stretched grafted chains and marginal regime

Each grafted N chain is subjected to an average force F_V . If it is weak enough, the chain does not deform (equation 5.15); this corresponds to velocities smaller than some value V_0 . At higher velocities, the chain deforms into a string of blobs of size Λ given by equation 5.16 (Pincus relation).

When the velocity reaches some value V^* , the blob size reaches the entanglement tube diameter Λ_e . This marks the onset of the *marginal regime*, in which the force F_V remains constant over a whole range of melt velocities. Indeed, if the blob size were to decrease any further, complete disentanglement would take place, friction would be significantly lowered and the blobs would swell again. If, on the opposite, the blob size were larger than

Λ_e , the exerted force would stretch the chain beyond Λ_e . Hence, elongation is constant ($\Lambda \simeq \Lambda_e$) and consequently, the force is constant (equation 5.20).

Another interpretation of the marginal regime (figure 5.15) is that the main part of the chain is elongated just beyond Λ_e ("stem"). The stem is subjected to a weak friction by itself (disentangled regime) but tension is transmitted from the friction on the "flower". The size of the flower naturally adjusts so that the remaining stem feels only disentangled friction.

From the low velocity description and from the marginal regime, we deduce an outline of the macroscopic surface behaviour (figure 5.16).

5.3.3 High velocities I

The sliding mechanism described for the P chains is in fact not realistic. Indeed, the reptation time $T_{\text{rep}}(P)$ of the P chains is shorter than the sliding time t_s , for all velocities considered so far ($V < V^{**}$). Hence, P chains spontaneously slide out from the N obstacle before they are forced to do so. The evaluation of dissipation and of the corresponding force f_V , however, are still valid. But they must be considered as an average, slow drift, added to the diffusive reptation of P chains.

The threshold V^{**} (equation 5.23) occurs within the marginal regime: grafted chains are elongated, with $\Lambda = \Lambda_e$. Above V^{**} , grafted chains are not stretched further, but their perpendicular fluctuations are reduced (figure 5.17). A more precise justification of their conformations in this regime is given later on.

5.3.4 Saturated grafting

As the grafting density is increased, the number of trapped melt chains per unit area of the solid surface also increases (equation 5.29). But there is a geometrical limitation to this: all trapped P chains have to be within reaching distance from the surface. If we restrict to $P > N$, the P chains have to be located within a distance R_P from the surface. Hence, the maximum chain trapping $\sigma_{P_{\text{max}}}$ (equation 5.31) is reached for some grafting density σ^* (equation 5.35). Beyond σ^* , the macroscopic surface behaviour is not sensitive to grafting any more, and the extrapolation length b is given by equation 5.34.

5.3.5 Competing models for the trapping number

Two models for the trapping number X (average number of P chains trapped by each grafted N chain) are presented: the *total entanglement model* and the *binary entanglement model*. They are to be considered merely as a way to explain the particular, available experimental results, but they do not pretend to be a realistic description of the nature of entanglements¹. We first suppose that $P = N$.

In the total entanglement model, all P chains that are present in the volume pervaded by the N chain, are supposed to be entangled with it; the trapping number X is then proportional to the square root of N (equation 5.37).

¹One of the reasons for which our conclusions are to be generalized with great care, is that the situation described here is asymmetric (chain N is moving through chains P).

In the binary entanglement model, however, each one of the N/N_e entanglements felt by the grafted chain is supposed to be due to only one P chain. Hence, if N is short, the limiting factor is the number of available entanglements and the trapping number X is linear in N (equation 5.39). And if N is long, all chains present are trapped; X is then proportional to \sqrt{N} (equation 5.40). The transition between these two regimes occurs for a particular molecular weight N^* of the grafted chains, given by equation 5.41.

A derivation of these results from equivalent, local hypothesis is given (equations 5.42 to 5.48). The trapping number for the general case $P \neq N$ is immediately derived from the case $P = N$. Explicit values of b_0 , V_0 , V^* and σ^* are given.

5.4 Choice of a model for the trapping number

No direct, theoretical argument would be sufficiently reliable to make a choice between the models. Arguments are taken from possible comparison with experiments and from comparison with well-known friction regimes in different situations.

5.4.1 Sparse grafting and elongation

All possibilities for a trapping number expression that only depends on the grafted chain length N are considered (equation 5.64). It is shown that elongation enhances trapping if the exponent γ for N is smaller than unity. The corresponding extrapolation length decreases above $V = V_0$. For $\gamma = 1/2$, the decrease of b is a sharp transition. From this, we deduce the qualitative variations of b as a function of velocity, depending on the model (figure 5.22). Hence, if experiments are performed in this regime of sparse grafting (as opposed to saturated grafting), then models can be selected on the basis of the qualitative shape of the curves obtained.

5.4.2 Saturated grafting and elongation

In the regime of saturated grafting, however, friction does not depend on elongation, since the trapping of melt chains is always maximum (all chains within a distance R_p from the surface are trapped). Hence, no conclusion can be drawn from experimental results in this regime, as for the validity of the models.

5.4.3 Low velocity friction I

Rouse friction is known to be correct (figure 5.23) for unentangled melts and short grafted chains ($N < P < N_e$), whereas a Stokes friction is present in an athermal solvent ($P = 1$). The limit between these regimes in fact occurs for $N \simeq P^2$. Friction is therefore known for all situations where $P \leq N_e$ (regions *A* and *B* of figure 5.26) and continuity is expected at $P \simeq N_e$ (see figure 5.28). This imposes some conditions on the form of the friction in the neighbouring regimes $P \geq N_e$.

Comparing these conditions with the predictions of both models for the trapping number leads us to rule out the total entanglement model. As for the binary entanglement model, it is compatible with these predictions.

5.4.4 Choice of the binary entanglement model

Thus, we are led to choose the binary entanglement model. We derive precisely some of its consequences so as to find situations in which it might be tested.

5.4.5 Trapping strength of the grafted layer

We justify some results obtained earlier on the basis of a global argument, using the local description of the binary model: trapping number of a stretched grafted chain, trapping of a grafted layer of stretched chains.

5.4.6 Critical molecular weight

In the binary entanglement model, the trapping number of a grafted chain has two different expressions, depending on whether the chain is small or big. A theoretical expression has been given for this threshold. We here compute the real value of the threshold molecular weight, using tabulated data on some common polymers. Our results should make it possible to compare the threshold values for different polymers (if such a threshold does exist), but there remains a general, undetermined, multiplicative constant, since numerical factors are omitted in the whole study.

5.4.7 Grafted star polymers

It turns out that the threshold molecular weight is beyond easy reach for most polymers. Grafting star polymers instead of linear molecules, however, leads to a strong reduction of the threshold value. The threshold might then be reached and the binary entanglement model could be tested.

5.5 Concepts and microscopic modelizations II

In this section, we present another approach of the friction between the melt and the grafted chains. It is based on the concept of *tube renewal*: due to reptation of the melt chains, the tube of the grafted chain fluctuates; at low velocities, these fluctuations are equivalent to a friction force.

5.5.1 Reptation: chain visits

We consider reptation in a melt from the point of view of a given volume in the melt. Some chain ends enter the volume while others go out of it. We show that the chain strands that are present at a given time can be divided into two groups. The "quick" ones came into the volume in one direction and will be going out in the reverse direction; their average residence time $t_{\Lambda}^{\text{brin}}$ is much shorter than the reptation time. The "slow" ones usually go out in the same direction; their average residence time is the reptation time.

During any period of time, many more quick chains enter and go out of the volume. But they remain present for a shorter time interval. As a result, at a given time, on average about as many slow chains as quick chains are present.

5.5.2 Tube renewal

Let us consider one particular entanglement blob of size Λ_e along a given chain. During one reptation time, many "quick" chains go into and out of the blob. They induce small fluctuations of the chain in the blob. But the "slow" chains are still present and exert topological constraints. Hence, the characteristic time for tube renewal is indeed the reptation time $T_{\text{rep}}(P)$. The corresponding characteristic distance for blob fluctuations is of the order of the blob size Λ_e . Therefore, the diffusion constant of the blob is given by equation 5.172, where we introduced an unknown constant K_{RT} which is to be chosen so as to obtain the correct order of magnitude for the fluctuations. The corresponding friction coefficient for the blob in the melt at small velocities (equation 5.173) is deduced from the fluctuation-dissipation theorem.

5.5.3 Low velocity friction II

The method used in paragraph 5.4.3 yields the threshold between Rouse and Stokes friction (equation 5.176). The corresponding expressions for friction in the entangled regime (equations 5.177 and 5.178) are compatible with the friction in non-entangled regimes (equations 5.179 and 5.180) only for one, given value of the constant K_{RT} (equation 5.181).

The resulting expressions for friction coincide with the results of the binary entanglement model. The critical molecular weight appears naturally as a threshold value and the regime of saturated grafting can also be interpreted in this context when $P > N$. When $P < N$, extinction of the melt velocity inside the brush occurs before the grafting density saturates.

5.5.4 High velocities II

The tube renewal approach gives a new insight into the marginal regime and into chain behaviour at higher velocities. In the marginal regime, the whole "stem" (upstream part of the chain) is a string of blobs of size Λ_e . Since the chain is oriented, fluctuations due to the melt chains take place only in the directions perpendicular to stretching. Hence, friction in the direction of stretching (direction of flow) is weak, and only the downstream part of the chain ("flower") is subjected to a significant friction.

Above $V = V^{**}$, the lateral fluctuations of the grafted chain are progressively decreasing. This transition can be understood very precisely in the tube renewal approach (figure 5.41). In the direction of flow, the interval Δx between consecutive blobs is always Λ_e . In the perpendicular directions, the distance Δy between consecutive blobs depends both on diffusion (due to tube renewal) which tends to increase the interval, and on the chain tension which tends to decrease it. Below V^{**} , the diffusion process is strong enough for tension to play a role, and the interval Δy saturates at Λ_e : this is the marginal regime. Above V^{**} , the chain tension plays no role because diffusion is slower and determines the chain conformation (figure 5.42). At a higher velocity V^{***} , the fluctuations are so slow that the stem of the chain is now straight (it is a "trunk", figure 5.43).

The friction is still of the marginal type (constant $F_V = kT/\Lambda_e$) in these regimes. Only at higher velocities does the Rouse (non-entangled) friction on the trunk become

dominant: as a consequence, above V_{Rouse} , the chain starts to elongate further, until it is completely stretched ($L \simeq Na$) above $V = V_3$.

5.5.5 Rearrangement of the grafted chains

So far, we considered the grafted chains as passive. For melts of long chains and at low velocities, however, another relaxation mechanism exists: the grafted N chains can retract and relax back into the melt. This mechanism is similar to the reptation of branched polymers, but the friction involved is not clear and we do not develop this point.

5.6 Qualitative summary on the binary entanglement model

The forced sliding model with the binary entanglement model for the trapping number on the one hand, and the tube renewal model on the other hand, yield equivalent predictions and complementary descriptions of the chain behaviours. We now refer to them both as to "the binary entanglement model".

5.7 Comparison with other models

5.7.1 Other models

The model by Klein and the model by Montfort, Marin and Monge are based on the tube renewal approach. But they are incompatible with the expression of friction in the non-entangled regimes.

The model by Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein and Viovy is a forced sliding model with a trapping number that is different from the ones indicated above. We comment that this model implies unexpected correlations between the conformations of different chains. For instance, a P chain and a N chain meet in f different entanglement blobs of size Λ_e . According to the model, the P chain would always pass *upstream from the N chain* in all these blobs. We do not think that this description is realistic. The form given for the friction may be correct (equations 5.213 and 5.214), and experiments may provide a check, but a more suitable theoretical justification seems to be required.

5.7.2 Predictions of the binary entanglement model

We present the predictions of the binary entanglement model including all effects described in the preceding sections. They are summarized in figures 5.45 to 5.48. A qualitative description of the expected behaviour of the grafted layer at very high grafting densities ($\sigma \geq \sigma^{**}$) is given on page 309. This behaviour should be model-independent.

5.7.3 Predictions of the correlated binary entanglement model

The predictions are presented on figures 5.49 to 5.52.

5.8 Comparison of predictions with experimental results

Diffusion of a long chain among shorter ones

The dependence of the diffusion constant of a long chain N in a melt of shorter chains P , on the molecular weight N of the test chain, is identical in the binary entanglement model and in the correlated binary entanglement model by Brochard *et al*, and it agrees with the experimental results. As for the dependence on P , the correlated binary entanglement model seems to be in better agreement with experiment.

Friction between a melt and a surface grafted with short chains

The experiments described in section 5.2 are very closely related to the successive developments of the theory that is presented here. We now indicate the various turning points and interactions between the models and the experiments.

5.8.1 Experiments and first modifications of the 1992 model

The 1992 model

The 1992 model [97] correctly predicts some characteristics of the observed layer behaviour: low slip regime at low velocities, marginal regime ($b \propto V$) at intermediate velocities (above V^*) and high slip at high velocities (above V_{Rouse}). It also predicts the correct dependence of V^* on the melt molecular weight.

It also predicts, however, a sharp drop of the extrapolation length just before the marginal regime, for $V \simeq V^*$. No such drop was observed, and attempts were made to modify the model to eliminate this aspect of the predictions. The basis of the model includes several points. Modifications on these points were tried.

Elementary friction mechanism

The 1992 model is based on the forced sliding mechanism. This mechanism is unrealistic (see discussion about V^{**}). The tube renewal mechanism is far more realistic; the new expression of friction is unchanged, however, and no better predictions can be drawn.

Trapping number

As for the trapping number X , the 1992 model is based on the total entanglement model. Other models were constructed: the binary entanglement model and the correlated binary entanglement model. The binary entanglement model ($X \propto N$) predicts no drop for the extrapolation length. Hence, this is one way of correcting the predictions.

Effect of the grafting density

The 1992 model is essentially a one-chain model. As the grafting density is increased, correlated behaviours of the grafted appear (saturated grafting) and if the number of grafted chains is sufficient ($\sigma \geq \sigma^*$), again no drop of the extrapolation length is predicted.

5.8.2 Discrepancies about the orders of magnitude

Among the three possible modifications of the 1992 model, two lead to better predictions: the choice of the binary entanglement model for the trapping number, and the situation of saturated grafting. Recent work by Durliat [101] show that the experimental situation in fact corresponds to the regime of saturated grafting.

The extrapolation length should then be of the order of the radius of gyration R_P of the melt chains. This is about 50nm, although measured values of b are in the range of 1 to $3\mu\text{m}$. This discrepancy is yet unexplained.

5.8.3 Is it possible to choose a model for the trapping number?

Since the experimental situation corresponds to the saturated grafting regime, all models for the trapping number yield the same, correct predictions for the extrapolation length. Theoretical and experimental methods make it possible to make some progress, however.

Consistency with non-entangled friction

The models for the trapping number give expressions for the friction in the entangled regime ($P \geq N_e$). Continuity is expected with the known non-entangled regime ($P \leq N_e$). This conditions rules out the total entanglement model.

Friction in a melt of short chains

In the case of a short melt ($P < N$), the remaining models (correlated and plain binary entanglement models) differ by a power of P in their predictions of friction. Diffusion experiments of a long chain among short ones (see page 220) seem to support the correlated binary entanglement model. It should be noted, however, that powers of P are not very well understood: the choice of a model cannot be made on the sole basis of these results.

Diffusion of a star in a melt of long chains

Conversely, in the case of a melt of long chains ($P > N$), the predictions differ by a power of N . This is the case in the slip experiments, but sufficiently low grafting densities cannot be achieved. Another direction could be explored, although it implies much chemical work: diffusion experiments of star polymers with a few arms N in a melt of longer, linear chains P . The corresponding friction is that of a single grafted chain.

Summary

No final test of the models for the trapping number has been carried out yet. Two models are still possibly valid: the binary entanglement model and the correlated binary entanglement model.

5.8.4 Very high grafting densities

At grafting densities higher than σ^{**} , although the exact mechanism for it is not understood, we expect a drop in $b(V)$ at $V_{\text{eff}}^* \leq V^{**}$. Experimentally, a decrease of $V^*(\sigma)$ is

observed beyond the proper saturated grafting regime. A drop of $b(V)$ also seems to be distinguishable in some cases.

Conclusion

We presented the binary entanglement model [1, 2] and the correlated binary entanglement model [102]. On account of the experimental results by Durliat, Massey, Hervet and Léger, both models are equally valid. In another experimental situation, the model by Brochard *et al* seems to give better results.

We now indicate some possible future developments. It was shown that the diffusion of star polymers in a melt of longer, linear molecules could be used for a comparative test of the remaining models.

On the theoretical side, it would be useful to understand the transition that is expected at V_{eff}^* above σ^{**} . It would also be important to include polydispersity effects and to modelize the behaviour of adsorbed layers.

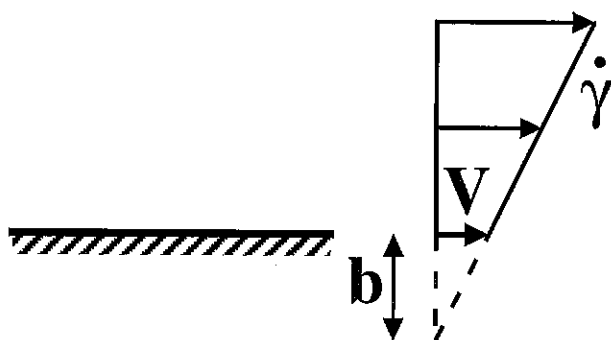


Figure 5.1: Définition du glissement d'un fluide sur une paroi solide: la vitesse du fluide est non nulle à la paroi et le profil de vitesse s'extrapole à zéro à une distance b au-delà de la paroi, appelée *longueur d'extrapolation*.

Figure 5.1: Definition of fluid slip at a solid boundary: the fluid velocity is nonzero at the wall and the velocity profile extrapolates to zero at a distance b beyond the wall. This distance is known as the *extrapolation length*.

Introduction

La description des fluides newtoniens s'accompagne généralement de la condition aux limites dite de non-glissement: la vitesse s'annule à une interface liquide-solide.

Cette condition est cependant battue en brèche dans certains cas très particuliers, comme l'écoulement d'un polymère fondu sur une surface suffisamment lisse, qui donne lieu à une vitesse de glissement non nulle à la paroi. Une telle surface s'obtient très difficilement: l'étude du glissement qu'elle occasionne serait dépourvue d'intérêt si elle ne permettait pas d'inférer et de tester certaines hypothèses sur la dynamique des polymères flexibles.

Nous notons tout d'abord quelles observations et quelles intuitions sont à l'origine des études récentes sur le glissement (section 5.1). Nous nous intéressons ensuite aux études expérimentales qui permettent aujourd'hui, grâce à la préparation de systèmes modèles, d'observer les principaux paramètres du glissement (section 5.2). Nous analysons enfin successivement les concepts qui entrent en jeu dans les modélisations microscopiques récentes de ce phénomène (sections 5.3 à 5.5). Après un récapitulatif qualitatif de la modélisation proposée (section 5.6), nous confrontons enfin les prédictions des modèles existants (section 5.7) aux résultats expérimentaux disponibles (section 5.8).

5.1 Idées premières sur le glissement

La possibilité du glissement d'un fluide à une paroi solide a, semble-t-il, été envisagée pour la première fois par Navier: le profil de vitesse du fluide ne s'annule pas à la paroi; il s'extrapole à zéro à une certaine distance b au-delà de la paroi, appelée *longueur d'extrapolation* (figure 5.1). La longueur d'extrapolation est liée à la vitesse V à la

paroi et au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par l'équation (figure 5.1):

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{b} \quad (5.1)$$

Nous indiquons ci-dessous quelques-unes des premières étapes dans la mise en évidence et dans la compréhension d'un tel glissement pour les polymères fondus.

5.1.1 Mise en évidence et explication du glissement

La première mise en évidence d'un glissement à l'interface entre un polymère fondu et une surface solide est due à Mooney (en 1931) [103]. Il avait étudié l'écoulement de polymères dans des capillaires de différents diamètres et avait conclu au glissement. D'autres auteurs ont par la suite étudié le glissement en comparant le débit et la perte de charge lorsque le polymère traverse une filière [104, 17, 105, 106, 107].

L'explication du glissement d'un fondu sur une surface solide semble avoir été donnée pour la première fois par de Gennes [108]. Nous présentons brièvement l'argumentation développée.

Du fait des enchevêtrements entre les molécules, la viscosité η_P d'un polymère fondu est très élevée (équation 3.219); il transmet donc la contrainte de cisaillement τ avec une grande efficacité:

$$\tau = \eta_P \dot{\gamma} \quad (5.2)$$

Si la surface solide est très lisse et si elle n'interagit pas de manière particulière avec le polymère (pas d'adsorption par exemple), alors la friction exercée sur le fondu est strictement locale: il s'agit d'une friction entre la paroi et les monomères qui sont au contact. Le coefficient de friction correspondant est du même ordre de grandeur que le coefficient de friction entre monomères:

$$\zeta_{\text{paroi-monomère}} \simeq \zeta_0 \quad (5.3)$$

Si les monomères au contact de la paroi (au nombre de un par surface a^2 environ, où a est la taille d'un monomère) sont animés en moyenne d'une vitesse V , la friction s'écrit, par unité de surface:

$$\tau \simeq \frac{1}{a^2} \zeta_{\text{paroi-monomère}} V \quad (5.4)$$

Par comparaison avec l'équation 5.2 et en utilisant la relation 5.1, on obtient la longueur d'extrapolation:

$$b \simeq a \frac{\eta_P}{\eta_0} \quad (5.5)$$

Le dénominateur $\eta_0 = \zeta_0/a$ est la viscosité d'un liquide de monomères. Le rapport η_P/η_0 peut être très élevé pour un polymère enchevêtré (paragraphe 3.4.4). La longueur d'extrapolation peut donc être très supérieure aux tailles moléculaires.

En résumé, *le glissement résulte du fait que la friction à l'interface fondu-paroi est typique d'un liquide simple, alors que les enchevêtrements améliorent considérablement la transmission de la contrainte à travers le polymère.*

5.1.2 Effet "paillason"

Le glissement, présenté au paragraphe précédent, a lieu dans deux situations qui ont en commun le fait que l'interface est lisse:

- Dans le cas de la surface solide, le traitement de surface a permis d'éliminer tout obstacle intempestif.
- Dans le cas des deux polymères fondus, leur incompatibilité garantit l'existence d'une interface assez franche.

En 1992, Brochard, de Gennes et Pincus ont imaginé comment réduire le glissement dans ce deuxième cas [98]: il suffit d'utiliser des copolymères diblocs, dont les deux parties doivent être compatibles avec chacun des deux fondus. Ils se placent alors naturellement à l'interface (supposée plane) entre les deux fondus. Si les brins sont suffisamment longs, par leur enchevêtrement au sein de la matrice, ils peuvent l'aggriper, tel un *paillason*, et réduire ainsi le glissement à l'interface entre les deux polymères fondus.

De manière plus microscopique, les molécules de chaque fondu sont contraintes de coulisser autour des obstacles que représentent les copolymères ("barbe" du paillason). Leur vitesse curviligne en est accrue et donne lieu à une forte dissipation, c'est-à-dire, à l'échelle macroscopique, à une force de friction: le glissement est réduit. Le même phénomène se produit à la paroi solide [97] si des chaînes sont greffées ou adsorbées (paragraphe 5.2.2). Nous reprenons en détail ce mécanisme au paragraphe 5.3.1.

5.1.3 Mesures du glissement

La plupart des expériences sur le glissement des polymères fondus sur une paroi solide ont été réalisées par injection dans un capillaire [104, 17, 105, 106, 107]. Récemment, une géométrie plane a été adoptée par Migler, Hervet et Léger [109] (mesure directe de la vitesse à la paroi), et par Dealy [110] (mesure directe de la contrainte à la paroi). Cette géométrie présente plusieurs avantages dans l'étude du glissement proprement dit; on renonce alors cependant à l'étude simultanée des instabilités d'extrusion, possible dans les dispositifs capillaires. Nous indiquons ces avantages et présentons en détail le dispositif de vélocimétrie dans la section suivante.

5.2 Etude expérimentale sur un système modèle

L'équipe du Collège de France, composée de Hubert Hervet, Liliane Léger, et successivement Kalman Migler, Gilles Massey et Emmanuel Durliat, avec John Paul Folkers présent au Laboratoire, a pu mener une étude du phénomène du glissement sur un système modèle, autant pour la géométrie de la cellule d'expérimentation, qu'en ce qui concerne le dispositif de détection et le traitement préalable de la surface.

En premier lieu, la géométrie adoptée est celle du cisaillement plan. Elle implique un taux de cisaillement homogène dans tout l'échantillon, ce qui n'est pas le cas dans un écoulement capillaire par exemple (figure 5.2). Pour un écoulement de Poiseuille dans un tube, le taux de cisaillement est plus important près de la paroi. Si l'on observe une

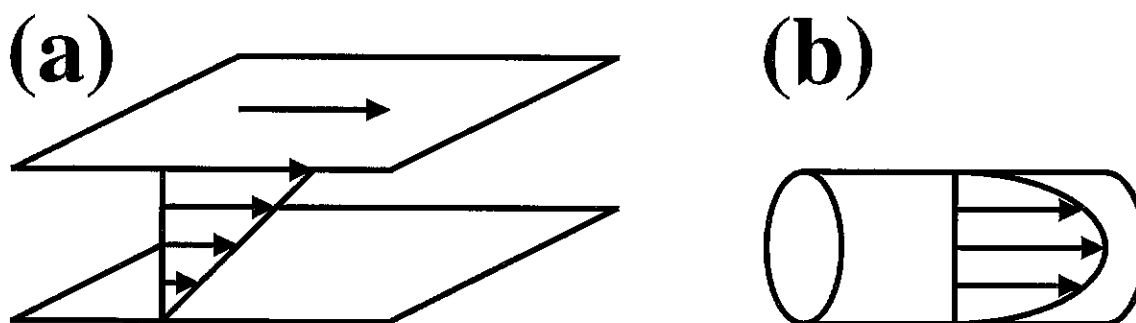


Figure 5.2: Deux géométries de cisaillement. (a) Cisaillement plan; le taux de cisaillement est homogène dans tout l'échantillon situé entre les deux parois. (b) Cisaillement dans un capillaire cylindrique; le taux de cisaillement est le plus élevé à l'interface (I) avec la paroi du tube, il décroît vers l'intérieur et s'annule sur l'axe A . Dans cette géométrie, tout phénomène lié au cisaillement et habituellement observé en volume apparaîtra d'abord au voisinage de l'interface: la géométrie cylindrique n'est pas adaptée à une étude spécifique des propriétés interfaciales.

Figure 5.2: Two shearing geometries. (a) Simple shear; the shear rate is homogeneous in the whole sample. (b) Shear within a cylindrical capillary; the shear rate is higher at the die wall interface (I), it decreases inside and vanishes at the tube axis A . In this geometry, any bulk phenomenon connected to shear will appear first in the vicinity of the interface: cylindrical geometry is not suitable for a specific study of interfacial properties.

transition de glissement fort à cet endroit, on n'est donc pas en mesure de déterminer s'il s'agit d'une transition de nature interfaciale (présence et propriétés de la paroi) ou de nature cohésive (propriété du fluide même, qui transparaît à cet endroit du fait du fort cisaillement). La géométrie plane adoptée s'affranchit de cette ambiguïté.

Un effort particulier a été fait pour détecter les faibles vitesses de glissement en jeu avant la transition de glissement.

Enfin, rien n'aurait pu être mené sans un traitement de surface adéquat. Il s'agit d'une part de contrôler la présence des chaînes à l'interface et leur nombre, afin d'obtenir les lois de variation du comportement dynamique (glissement) qu'elles conditionnent. D'autre part, le fait de pouvoir greffer des chaînes, plutôt que d'utiliser exclusivement des molécules adsorbées, aura permis une interaction fréquente avec la théorie; concernant la dynamique des enchevêtrements, essentielle dans ce problème du glissement, la théorie ne décrit en effet pour l'instant que le cas des couches greffées (champignons, brosses) ².

5.2.1 Dispositif, détection et mesure

Nous présentons brièvement le dispositif employé, et la technique mise en oeuvre pour la détection et la mesure du glissement.

²La statique des couches adsorbées, quant à elle, est bien mieux connue [11, 72, 73, 74, 75, 71].

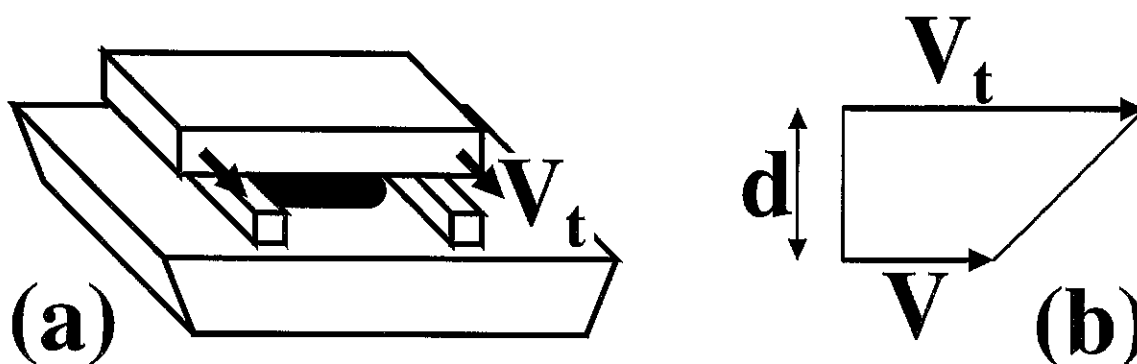


Figure 5.3: Le cisaillement de l'échantillon de polymère s'effectue entre le prisme et la plaque supérieure, dans la direction indiquée. Des cales fixent son épaisseur à environ 8 microns.

Figure 5.3: The sample is sheared between the prism and the top plate in the direction indicated by the arrows. Wedges set the sample thickness to about 8 microns.

Dispositif

Le polymère employé est du polydiméthylsiloxane (PDMS); il est situé entre deux plaques de silice (voir ci-dessous le traitement de surface au paragraphe 5.2.2). L'une d'elles, pour les besoins de la détection par une méthode optique, est en fait un prisme. Entre la plaque supérieure et le prisme (figure 5.3a), deux cales garantissent une épaisseur constante $d \simeq 8\mu m$. Lorsque l'échantillon est à l'arrêt, il n'exerce presque pas de contraintes normales sur les pièces de verre. En revanche, lors du déplacement relatif de la plaque et du prisme, qui est assuré par un moteur, il peut apparaître des contraintes normales (compression) dans l'échantillon de polymère.

Un dispositif de mesure de la force appliquée pour effectuer le cisaillement (capteur de force non représenté) a également permis de mener quelques mesures de dynamométrie. Dans ce but, afin de minimiser la friction due au dispositif, les cales (initialement en mylar, un polymère) ont été choisies en métal.

La mesure de la vitesse de glissement ne peut s'effectuer simultanément aux deux interfaces; elle est menée sur la paroi inférieure (surface du prisme, méthode décrite ci-après). Il faut donc s'assurer que le comportement à la paroi supérieure ne complique pas l'interprétation de la mesure de vitesse: la plaque supérieure sera toujours moins glissante que le prisme; ainsi, la vitesse du PDMS près de la paroi est égale à la vitesse imposée V_t de la plaque, et la mesure de la vitesse V à la paroi inférieure (figure 5.3b) suffit à caractériser l'écoulement. Dans la pratique, la plaque supérieure ne subit aucun traitement; les molécules de PDMS qui s'adsorbent suffisent pour donner un "effet paillason" suffisant (paragraphe 5.1.2).

Fluorescence et photoblanchiment

Pour mesurer la vitesse du fluide, il faut pouvoir détecter un mouvement. La fluorescence fournit une telle possibilité. Certaines molécules sont fluorescentes: sous l'effet d'un rayonnement (de longueur d'onde adéquate), elles passent à un état excité; le retour

au fondamental se fait de manière radiative, c'est-à-dire que les molécules fluorescentes émettent un photon (d'énergie légèrement inférieure à celle du photon incident). Si l'on est capable de détecter le rayonnement de fluorescence et de localiser son origine, alors il est possible de suivre le mouvement des molécules fluorescentes.

Pour appliquer ce principe au mouvement du PDMS, il faut que les sondes fluorescentes soient situées au sein du polymère. On utilise donc des molécules de PDMS dont l'extrémité est liée à un groupe fluorescent (le NBD, 7-nitrobenzo, 2-oxa, 1,3-diazole). Sans précaution particulière, l'échantillon de PDMS seraitensemencé de marqueurs fluorescents de manière homogène; un mouvement du fluide ne conduirait alors à aucune variation de concentration en sondes, donc à aucune variation de l'intensité de fluorescence. Il serait alors impossible de détecter un écoulement.

Mais les molécules utilisées ont une propriété particulière: sous l'effet d'une forte intensité lumineuse, à la longueur d'onde habituelle d'excitation, elles transitent non pas vers l'état excité habituel, mais vers une conformation différente, dont la durée de vie est assez longue et qui n'a aucune propriété de fluorescence. C'est ce qu'on appelle le *photoblanchiment*: en pratique, une zone de l'échantillon qui a été éclairée violemment dans cette gamme de longueurs d'onde, présente un net déficit de fluorescence. Cette propriété disparaît peu à peu sous l'effet de la relaxation des sondes fluorescentes (très lente), et surtout sous l'effet de la diffusion des marqueurs dans l'échantillon. Pour ralentir la diffusion, les molécules de PDMS marquées ont un poids moléculaire de 300kg/mol environ.

Le principe de la détection du mouvement consiste donc à imprimer un trou de fluorescence par une forte intensité lumineuse, avant tout mouvement de l'échantillon, puis à relire le profil de fluorescence à l'aide d'une faible intensité, pendant ou après le cisaillement. Selon les gammes de vitesse, deux méthodes sont utilisées, que nous indiquons ci-dessous.

Ondes évanescentes

La première méthode consiste à sonder une faible épaisseur de l'échantillon, près de la surface du prisme. Le faisceau aborde le dioptre prisme/PDMS un peu au-delà de l'angle de Brewster. L'intensité lumineuse pénètre donc le PDMS sous forme d'une onde évanescente; l'épaisseur sondée est de l'ordre de 180nm dans la configuration choisie. Pour détecter le mouvement à l'interface, on utilise en fait non pas un, mais deux demi-faisceaux (figure 5.4) disposés de façon à créer des franges d'interférence dans la région éclairée de l'échantillon. Lors de l'impression préalable, l'échantillon est photoblanchi selon le motif alternatif des franges; la lecture (activation de la fluorescence) se fait avec les mêmes deux faisceaux, pendant le cisaillement même: le défilement du motif imprimé dans l'échantillon en regard des franges de lecture donne lieu à une oscillation de l'intensité de fluorescence; l'étude du signal permet de remonter à la vitesse du fluide dans la zone éclairée.

Mesure en volume

La seconde méthode consiste à sonder toute l'épaisseur de l'échantillon: un seul faisceau est dirigé perpendiculairement au dioptre (figure 5.5a). Après photoblanchiment en

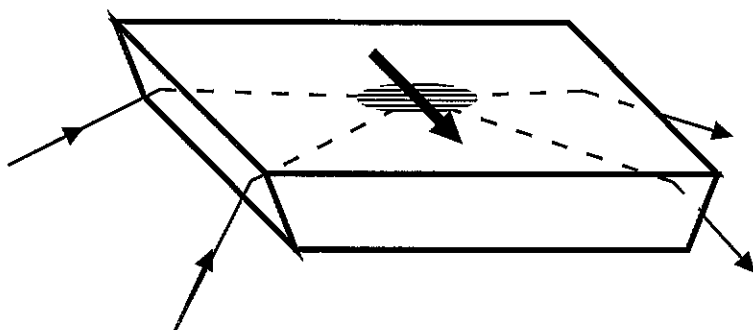


Figure 5.4: Vélométrie par photoblanchiment en ondes évanescentes. La lumière atteint la surface du prisme au-delà de l'angle de Brewster et ne pénètre dans l'échantillon (non représenté) que sur 180nm environ (ondes évanescentes). Un motif (franges d'interférence obtenues grâce à deux demi-faisceaux) est utilisé pour détecter le mouvement du polymère dans cette région (dans le sens de la flèche).

Figure 5.4: Evanescent wave photobleaching velocimetry. The incidence angle of the beam on the prism is beyond the Brewster angle. Light penetrates the (non-sketched) sample only over about 180nm (evanescent waves). Interference fringes (obtained from two beam halves) are used to detect the polymer movement in this region (in the direction indicated by an arrow).

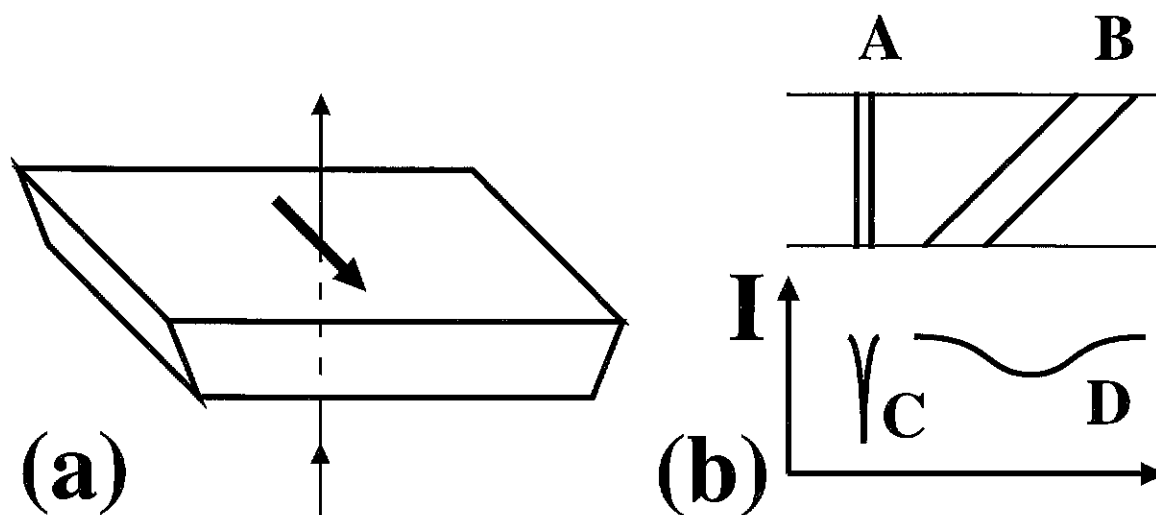


Figure 5.5: Mesure du cisaillement en volume. (a) Le faisceau est dirigé perpendiculairement au dioptre et traverse tout l'échantillon. (b) La région photoblanchie (A), après cisaillement et glissement (B), correspond à un profil de fluorescence élargi et déplacé (D) par rapport au profil initial (C).

Figure 5.5: Bulk shear rate measurement. (a) The beam is shed perpendicular to the dioptré and goes through the whole sample. (b) The photobleached region (A), once sheared (B), corresponds to a broadened and displaced fluorescence profile (D), as compared to the initial profile (C).

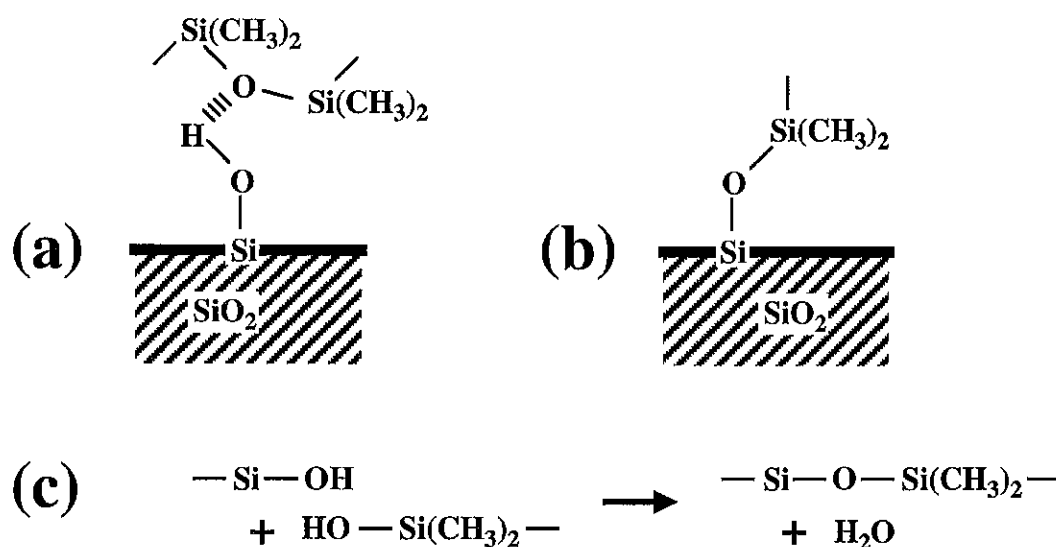


Figure 5.6: Interactions du PDMS et de la silice, qui porte en surface des groupements silanol. (a) Liaison hydrogène, adsorption. (b) Liaison covalente, greffage. (c) Réaction qui aboutit au greffage.

Figure 5.6: Interaction between PDMS and silica, wearing silanol groups. (a) Hydrogen bond and adsorption. (b) Covalent bond and grafting. (c) Grafting reaction.

un point, on déplace le faisceau pour lire le profil de fluorescence. On répète la lecture après le cisaillement. La comparaison des deux profils (figure 5.5b), puisqu'on connaît le déplacement de la plaque supérieure, permet de calculer le taux de cisaillement et la vitesse à la surface du prisme.

Le dispositif de détection et de mesure présenté ci-dessus donne accès aux caractéristiques du glissement à la surface du prisme. Nous donnons maintenant un aperçu du travail auquel a donné lieu le greffage de chaînes de PDMS à sa surface.

5.2.2 Traitement de surface

Le substrat utilisé, la silice SiO_2 , possède à sa surface des groupements silanol SiOH . Le PDMS, avec ses atomes d'oxygène dans la chaîne principale, a donc tendance à engager des liaisons hydrogène avec la silice (figure 5.6a); ces liaisons induisent une *adsorption* très favorable du PDMS sur la silice. De même, un *ancrage* par liaison covalente (figure 5.6b) est possible par condensation d'un PDMS hydroxy-terminé et d'une fonction silanol de surface (figure 5.6c).

En mettant à profit ces propriétés, plusieurs types de traitement ont été successivement mis en oeuvre.

Adsorption

Une couche adsorbée est très facile à obtenir et a été utilisée à maintes reprises (figure 5.7a). Une méthode plus élaborée [111] consiste à faire réagir un alcool sur la silice avant l'introduction du PDMS. Les réactions de condensation utilisent une grande par-

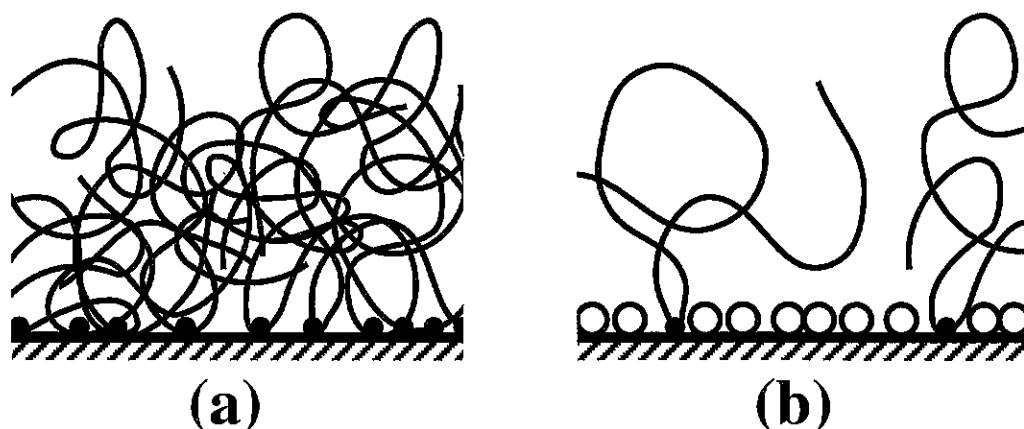


Figure 5.7: Surfaces préparées par adsorption du PDMS sur la silice. (a) Couche adsorbée. (b) Un alcool a d'abord réagi, occupant la plupart des sites; les chaînes de PDMS s'adsorbent ensuite par un de leurs monomères sur certains sites restés libres.

Figure 5.7: Surfaces prepared by adsorption of PDMS on silica. (a) Adsorbed layer. (b) An alcohol was made to react first, it used up most adsorption sites; PDMS chains then adsorb through one of their monomers onto unreacted sites.

tie des fonctions silanol de la silice. Sur les sites restants, le PDMS vient s'adsorber; le nombre de sites d'adsorption étant *a priori* assez réduit, on suppose que les molécules de PDMS sont adsorbées par un monomère seulement (figure 5.7b).

Cette méthode présente de sérieuses limitations. Chaque chaîne adsorbée est attachée à la paroi par un monomère quelconque: les deux demi-chaînes résultantes sont de longueur non contrôlée, ce qui ajoute à la polydispersité de l'échantillon; ceci n'est pas très grave en pratique, car l'échantillon de fondu est rarement très monodisperse³. Une limitation plus restrictive est le fait que l'on ne sache pas contrôler le nombre de sites libres laissés par l'alcool, et donc la densité de greffage des chaînes de PDMS. De plus, on ne connaît pas la répartition des sites restés libres; il est possible qu'ils soient répartis de façon très peu aléatoire, par exemple le long de joints de grains. En revanche, la longueur des chaînes greffées est contrôlable, puisqu'il suffit de choisir un fondu de chaînes de la longueur souhaitée (si l'on fait abstraction du facteur 2 environ qui résulte de la première limitation ci-dessus: voir la note 3 ci-dessous).

Utilisation de copolymères

Une deuxième méthode a été développée par Brown [112] et consiste à utiliser les propriétés des copolymères diblocs à une interface. On dépose d'abord une couche de polystyrène (PS) sur la silice (figure 5.8a). On dépose ensuite par-dessus une couche de copolymères

³De plus, la plus longue des deux demi-chaînes est celle qui a le plus gros effet quant à la réduction du glissement; or, sa longueur est au moins égale à la moitié de la chaîne initiale de PDMS.

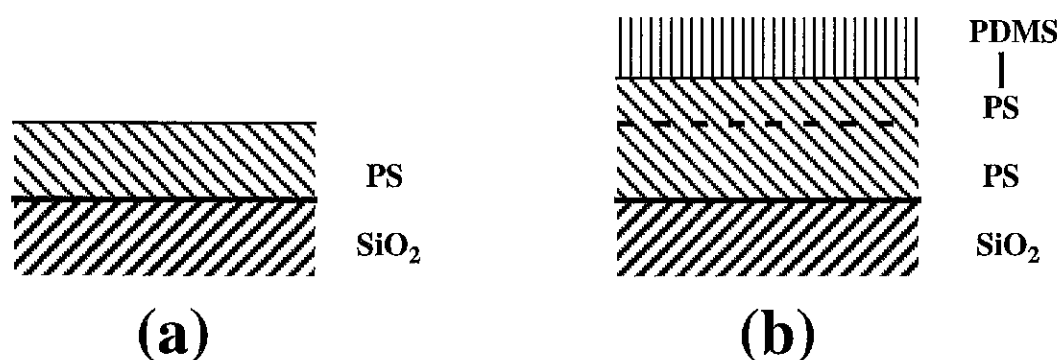


Figure 5.8: Préparation d'une brosse de PDMS par la méthode de Brown. (a) Couche de PS sur la silice. (b) Copolymère dibloc PS-PDMS déposé sur la couche de PS puis recuit.

Figure 5.8: Preparation of a PDMS brush (Brown's method). (a) PS layer on silica. (b) PS-PDMS diblock copolymers deposited on the PS layer and annealed.

PS-PDMS (figure 5.8b). En recuisant (au-dessus de la température de transition vitreuse du PS, de l'ordre de 100°C), on incorpore les blocs PS du copolymère dans la couche de PS sous-jacente. Après retour à la température ambiante, on a obtenu une brosse de PDMS.

Cette méthode consiste en fait à figer une situation qui résulte de la structure des copolymères; le seul degré de liberté est la longueur des deux blocs du copolymère. Il s'avère qu'on ne peut pas réaliser de très hautes densités de greffage.

Greffage préalable d'oligomères

Une nouvelle méthode a été mise au point récemment par Folkers [113], et utilisée systématiquement par Durliat [101]. Des oligomères sont d'abord greffés sur la silice, afin de fonctionnaliser la surface avec des groupements SiH^4 . Les sites silanol sont ainsi éliminés ou masqués par l'oligomère: le groupement terminal de l'oligomère étant inerte vis-à-vis du PDMS, presque toute adsorption du PDMS est empêchée. Le PDMS employé est vinyl-terminé: cette fonction peut réagir par hydrosilation avec les groupements SiH de l'oligomère, en présence de platine (figure 5.9c). Cette dernière réaction peut se faire dans un bon solvant: le contrôle de la densité de greffage est réalisé en ajustant la concentration de la solution de polymère.

Couches monomodales Si la solution de polymère utilisée contient un seul type de PDMS vinyl-terminé, on réalise une brosse monomodale (figure 5.10a). Avec ce système, il est possible d'obtenir des densités de greffage faibles de façon contrôlée [101], ce qui n'était pas le cas avec les méthodes précédentes. Cependant, pour de très faibles concentrations de la solution utilisée, une adsorption parasite s'effectue tout de même sur les sites silanol de la silice restés libres (figure 5.10b).

⁴L'oligomère est préparé à partir d'hexaméthyltrisiloxane et de chlorodiméthylsilane (figure 5.9a). La condensation (élimination d'acide chlorhydrique) de l'oligomère avec les sites silanol de la surface (figure 5.9b) permet de greffer l'oligomère.

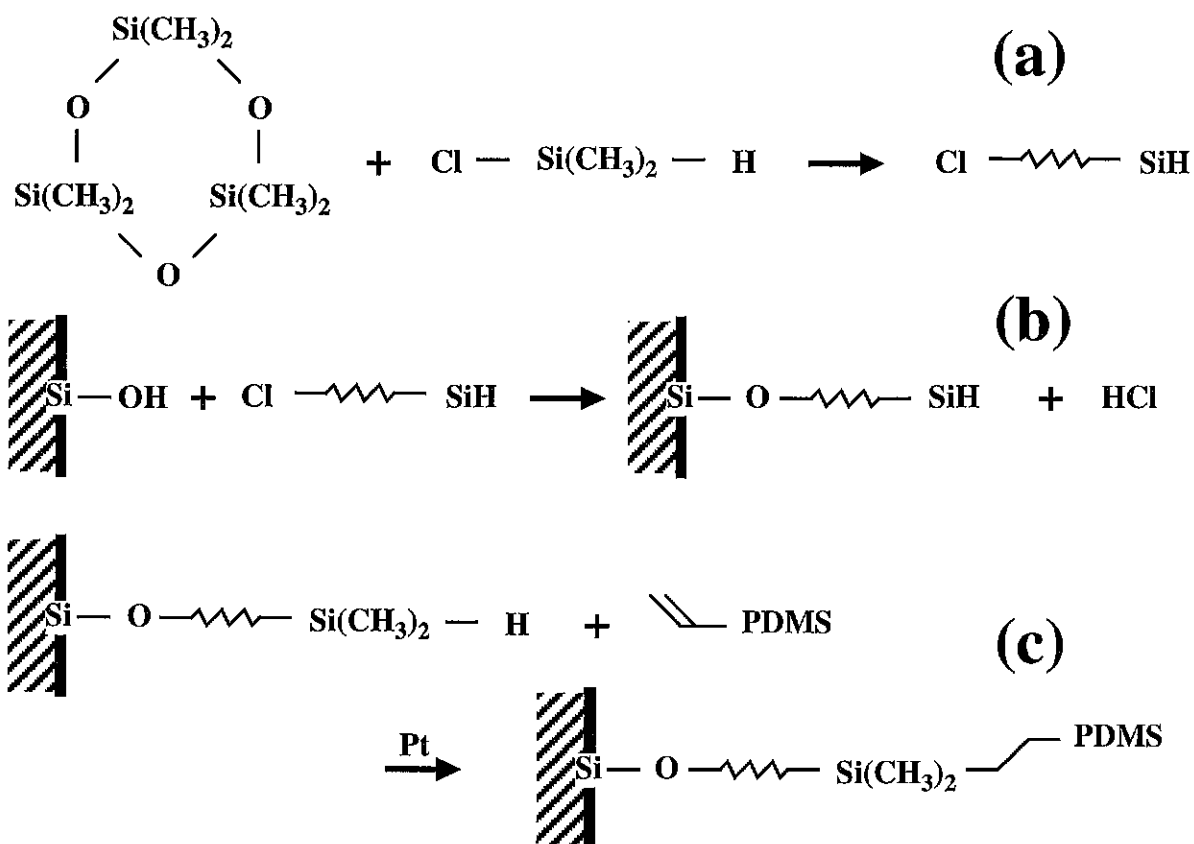


Figure 5.9: Préparation d'une brosse de PDMS par la méthode de Follers. (a) Préparation de l'oligomère. (b) Greffage de l'oligomère sur la silice. (c) Greffage du PDMS sur l'oligomère.

Figure 5.9: Preparation of a PDMS brush (Follers' method). (a) Synthesis of the oligomer. (b) Grafting the oligomer on silica. (c) Grafting the PDMS molecules on the oligomer.

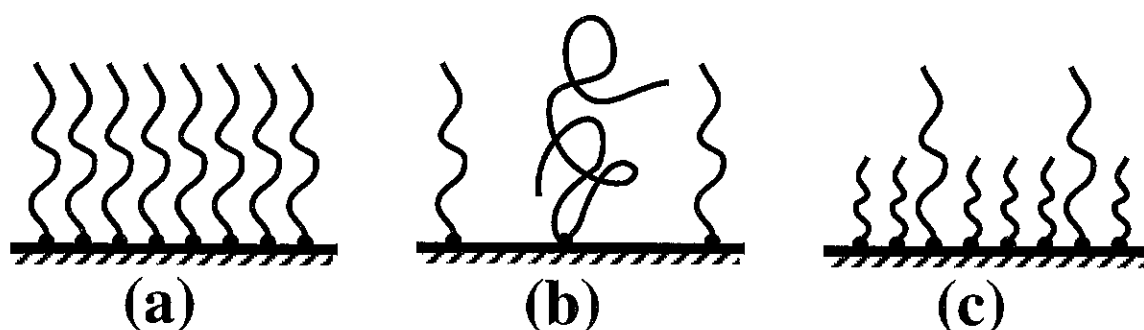


Figure 5.10: Couches préparées par la méthode de Folkers. (a) Brosse de densité de greffage modérée. (b) Brosse de faible densité de greffage: adsorption de quelques molécules sur des sites restés accessibles. (c) Couche bimodale: les chaînes greffées de PDMS sont de deux tailles différentes; les courtes constituent une protection contre l'adsorption intempestive.

Figure 5.10: Layers prepared using Folkers' method. (a) Brush of moderate grafting density. (b) Brush of low grafting density: a few molecules adsorbed on free adsorption sites. (c) Bimodal brush: two sizes of PDMS chains were used; short chains act as a protection against undesired adsorption.

Couches bimodales Pour remédier à cette adsorption parasite et atteindre des densités de greffage plus faibles encore, on utilise une solution contenant des PDMS de deux longueurs différentes. La couche bimodale résultante (figure 5.10c) peut être obtenue avec une très faible densité de chaînes de l'espèce la plus longue [101]. Dans la pratique, on choisit pour les chaînes courtes une masse molaire inférieure à la masse d'enchevêtrement, ce qui permet de réduire au maximum l'influence de la couche de chaînes courtes pour la friction: les chaînes longues, quoique peu nombreuses, contribuent de façon prépondérante à la friction.

5.3 Concepts et modélisations microscopiques I

Au-delà des idées qualitatives sur le glissement (paragraphe 5.1.1) et sur le moyen de le réduire (paragraphe 5.1.2), les études expérimentales, menées dans des conditions très propres (section 5.2), ont permis d'obtenir des lois de comportement suffisamment fiables et riches à la fois pour stimuler un début de modélisation plus quantitative des phénomènes.

La préparation et l'étude de systèmes modèles (paragraphe 5.2.2) simplifie considérablement le travail de modélisation. En particulier, nous pouvons nous restreindre aux paramètres suivants pour la caractérisation du système:

- Densité de greffage σ (introduite au paragraphe 4.1.1 de façon générale pour les brosses).
- Degré de polymérisation N des chaînes greffées (comme dans la presque totalité de ce travail, nous prenons la longueur de persistance égale à la taille du monomère, a).
- Degré de polymérisation P des molécules du fondu.

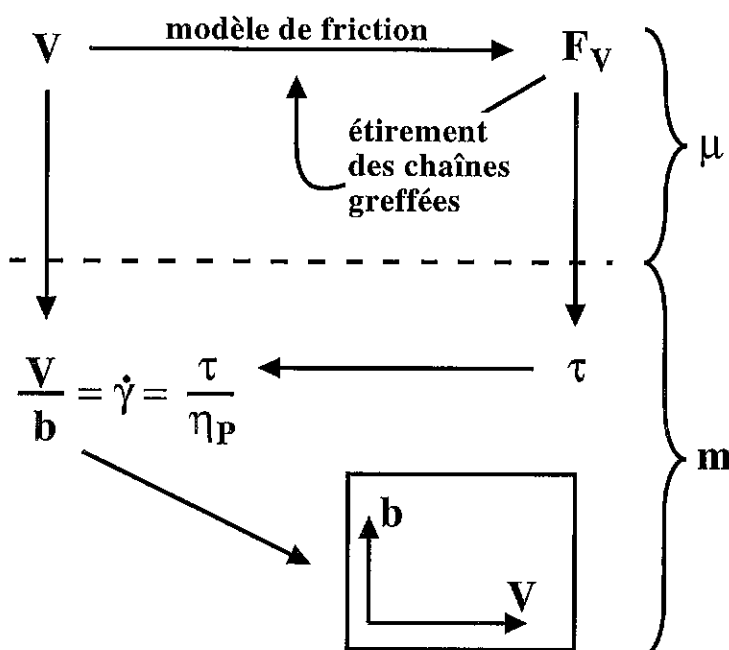


Figure 5.11: Etapes de la modélisation du glissement d'un fondu sur une surface greffée. A partir de la vitesse V du fondu à la paroi, la modélisation microscopique (μ) fournit une valeur de la force moyenne F_V exercée sur chaque chaîne greffée. Les relations macroscopiques (m) fournissent *in fine* les variations de la longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse.

Figure 5.11: Different steps in the modelization of melt slip on a grafted surface. From the slip velocity V , the microscopic modelization (μ) yields the average force F_V exerted on each grafted chain. Macroscopic relations (m) eventually lead to the variations of the extrapolation length b as a function of velocity.

La caractérisation du glissement fait intervenir plusieurs grandeurs liées, ainsi qu'il a été indiqué au paragraphe 5.1.1. La contrainte τ et la longueur d'extrapolation b sont des grandeurs macroscopiques; c'est donc plutôt à partir de la vitesse V de glissement à la paroi, grandeur qui a un sens à l'échelle microscopique, que s'élabore la modélisation. Les différentes étapes de cette modélisation sont présentées sur la figure 5.11.

Tout d'abord, le fondu est animé de la vitesse V au niveau de la paroi, par rapport aux molécules fixes (couche greffée); cette vitesse relative donne lieu à une friction, qui se traduit par une force moyenne F_V exercée sur chaque chaîne greffée. Cette force est rendue importante par les enchevêtrements entre les molécules en présence. Une étape cruciale de la modélisation consiste à aboutir à une représentation cohérente de ces enchevêtrements et de l'interaction qui en résulte.

Sous l'effet de la force F_V , les molécules greffées peuvent être déformées à grande vitesse. En retour, leur conformation modifiée peut influencer les enchevêtrements réciproques entre les chaînes libres P du fondu et les chaînes greffées N .

Le nombre des chaînes greffées (densité de greffage σ) permet de remonter à la contrainte τ , grandeur macroscopique correspondant à la force F_V exercée sur chaque chaîne

greffée:

$$\tau = \frac{\sigma}{a^2} F_V \quad (5.6)$$

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ peut s'exprimer de deux manières. C'est d'une part la pente du profil de vitesse, donc en l'occurrence le rapport entre la vitesse de glissement V et la longueur d'extrapolation b :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{b} \quad (5.7)$$

Le taux de cisaillement est d'autre part directement relié à la contrainte de cisaillement τ , par l'intermédiaire de la viscosité:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_P} \quad (5.8)$$

Ces deux relations fournissent la longueur d'extrapolation b à partir de la vitesse V , prise comme variable, et de la contrainte τ issue de la modélisation:

$$b = \frac{\eta_P V}{\tau} \quad (5.9)$$

Ces différentes étapes donnent donc accès aux variations de la longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse de glissement V . Ces prédictions peuvent ensuite être directement confrontées aux résultats expérimentaux.

L'essentiel de la modélisation microscopique consiste donc à évaluer la force F_V en fonction de la vitesse V . Un premier modèle [97] a été construit en 1992. Sur un point précis, les prédictions qu'il fournit diffèrent qualitativement des résultats expérimentaux qui étaient disponibles (figure 5.12). D'autres modèles ont été élaborés pour améliorer ces prédictions. Dans les paragraphes et les sections qui suivent, nous présentons tout d'abord les concepts qui interviennent dans certains de ces modèles (sections 5.3 à 5.6), puis l'apport d'autres modèles (section 5.7).

Nous présentons ainsi deux approches successives quant au mécanisme élémentaire de friction qui est au fondement de la modélisation microscopique. Chacune d'elles présente des variantes.

Le *mécanisme du coulisement forcé* [98, 97, 1, 2, 3] est décrit dans cette section 5.3 et dans la suivante. Il fait intervenir une quantité, le *captage* (nombre moyen X de chaînes du fondu enchevêtrées avec chaque chaîne greffée), qui peut être estimée *a priori* de plusieurs manières, et nous discutons les modèles correspondants.

Le *mécanisme du renouvellement du tube* [99, 100] peut être appliqué à ce problème du glissement [4]. Nous discutons des valeurs possibles de la constante K_{RT} correspondante (section 5.5).

Dans chacune de ces deux approches, nous étudions le comportement des chaînes, leur étirement et son influence sur la friction. Un choix entre certaines des variantes est effectué. Les deux approches s'avèrent complémentaires ⁵.

⁵Voir le récapitulatif des concepts présenté à la section 5.6.

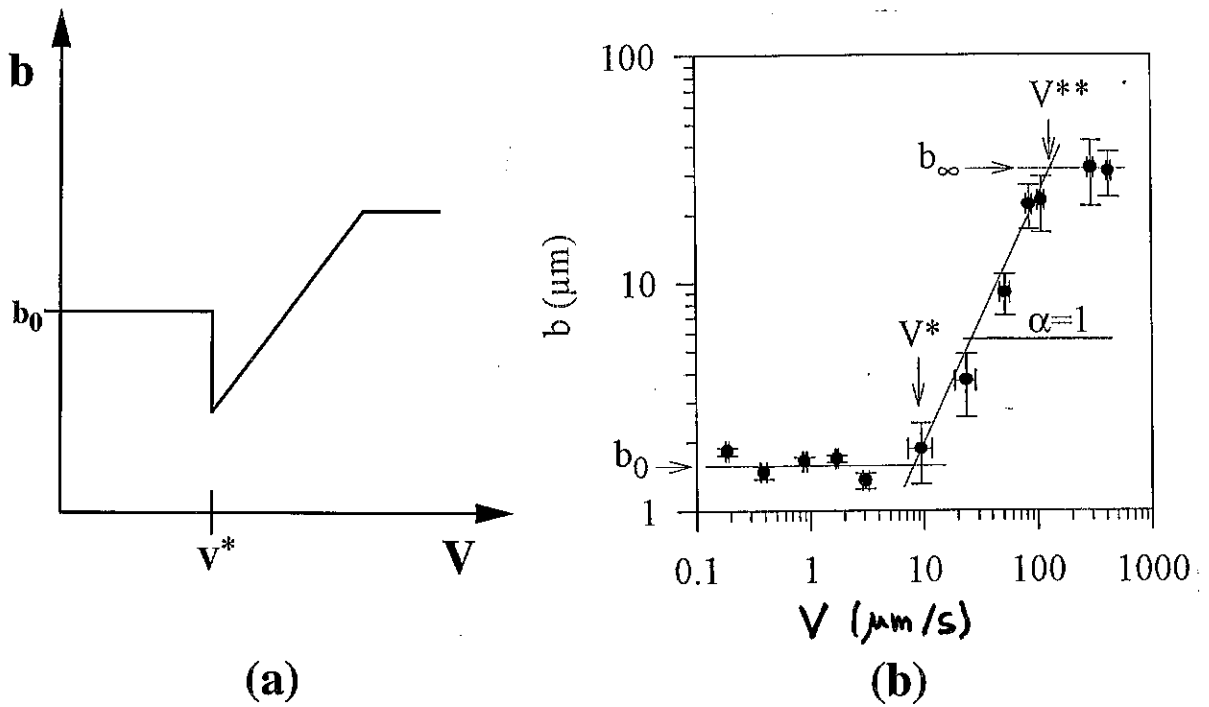


Figure 5.12: Comparaison des prédictions du modèle de 1992 (a) et des résultats expérimentaux disponibles alors (b). La chute de $b(V)$ qui est prédite par le modèle pour $V = V^*$ (d'un facteur important $N^{1/2}/N_e^{1/2}$) constitue un écart qualitatif avec l'expérience.

Figure 5.12: Comparison of the 1992 predictions (a) and the available experimental results (b). The sharp drop in $b(V)$ for $V = V^*$ (by an important factor $N^{1/2}/N_e^{1/2}$) is a qualitative discrepancy between theory and experiment.

Coulissement forcé

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons en détail les différents concepts apparaissant dans la modélisation microscopique selon l'approche du coulissement forcé:

- Paragraphe 5.3.1. Les chaînes P du fondu, qui se déplacent en moyenne à la vitesse V , s'enchevêtrent perpétuellement avec les chaînes N greffées. Mais du fait de leur vitesse, elles sont forcées de coulisser rapidement autour des obstacles que constituent les chaînes greffées. Il s'ensuit une dissipation importante, qui se traduit par une force moyenne f_V exercée par chaque molécule du fondu lorsqu'elle est piégée par la couche greffée.
- Paragraphe 5.3.2. La force totale F_V , résultante des forces f_V exercées par toutes les chaînes du fondu qui s'enchevêtrent avec une chaîne greffée N , augmente avec la vitesse. La chaîne N commence donc à s'étirer au-delà d'une certaine vitesse V_0 . Pour des vitesses encore plus élevées (au-delà de V^*), elle est trop étirée pour pouvoir véritablement s'enchevêtrer avec les chaînes du fondu. On atteint ainsi un régime à force F_V constante, appelé *régime marginal*.
- Paragraphe 5.3.3. Une première approche du comportement du système à haute vitesse consiste à comparer le temps de coulissement forcé d'une chaîne P du fondu à son temps de reptation. Au-delà d'une vitesse V^{**} , la chaîne P n'a plus le temps d'effectuer une reptation complète dans le temps imparti. Une première interprétation consiste alors à assimiler localement le fondu à un élastomère quant à ses interactions avec la couche greffée. Cette vision sera néanmoins révisée plus loin (paragraphe 5.5.4).
- Paragraphe 5.3.4. Le nombre de chaînes greffées conditionne l'efficacité du couplage entre le fondu et la couche greffée. Plus précisément, on s'attendrait à ce que la contrainte τ soit directement proportionnelle à la densité de greffage σ , toutes choses égales par ailleurs. Cette proportionnalité n'est en fait réalisée que pour les faibles densités de greffage. Lorsque les chaînes greffées N sont trop proches, en effet, les chaînes P du fondu sont le plus souvent enchevêtrées simultanément avec plusieurs chaînes greffées. Le nombre total de chaînes P enchevêtrées avec la couche greffée n'est alors pas proportionnel à la densité de greffage, mais atteint une valeur plateau (*greffage saturant*).
- Paragraphe 5.3.5. Il apparaît, dans les lignes qui précèdent, qu'un élément essentiel de la modélisation est le *captage*, c'est-à-dire le nombre moyen X de chaînes P du fondu captées par chacune des chaînes greffées (dans le cas simple d'une faible densité de greffage). Ce nombre est fondé sur la représentation particulière que l'on se fait des enchevêtrements entre la chaîne N greffée et les chaînes P du fondu (situation a priori éminemment dissymétrique, au contraire du cas des molécules du fondu en volume abordé au paragraphe 3.4.4). Une observation directe des conformations moléculaires étant, aujourd'hui en tout cas, totalement hors de portée, on ne peut espérer de test (nécessairement partiel) de notre représentation des enchevêtrements qu'au travers de cette quantité X et de ses conséquences sur les grandeurs observables. Nous présentons deux modèles concurrents pour le captage X . Nous

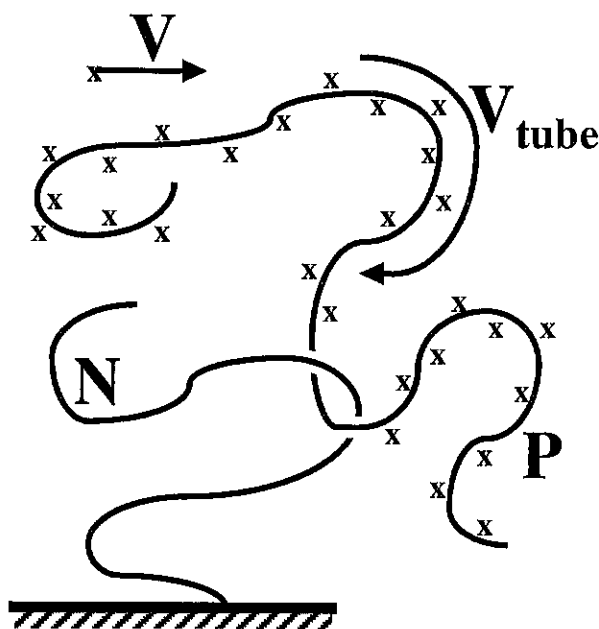


Figure 5.13: Coulissement forcé d'une chaîne P du fondu autour d'une chaîne greffée N . Emprisonnée dans son tube (constitué d'autres chaînes du fondu représentées par des croix), la chaîne P voit son tube traversé à la vitesse V par la chaîne N (obstacle fixe). En conséquence, avant que la chaîne N ait parcouru la largeur Λ_e du tube, la chaîne P doit avoir parcouru son tube à la vitesse accélérée V_{tube} .

Figure 5.13: Forced sliding of a P chain from the melt around a grafted N chain. Confined as it is in its tube (consisting of other melt chains depicted as crosses), the P chain has to avoid the fixed obstacle (N chain) which crosses the tube at velocity V . Consequently, the P chain must slide along its tube at the enhanced velocity V_{tube} before the N chain has moved a distance Λ_e (tube width) relatively to the tube.

développons particulièrement l'un d'eux (modèle des enchevêtrements binaires) et quelques-unes de ses conséquences testables dans la section 5.4. Nous verrons à la section 5.5 une autre approche du problème, fondée sur le concept de renouvellement du tube, qui redonne les résultats du modèle binaire, mais qui permet aussi d'envisager des vitesses plus élevées.

5.3.1 Force exercée par chaque chaîne coulissante

Ainsi que nous l'avons indiqué brièvement au paragraphe 5.1.2, la force exercée par les molécules libres du fondu résulte du fait qu'en rencontrant l'obstacle des chaînes greffées, elles doivent coulisser à grande vitesse. Nous présentons ici en détail ce mécanisme, introduit à l'origine pour des copolymères à l'interface entre deux fondus [98], puis pour le cas présent de chaînes greffées à une interface solide [97]. On notera la similitude avec la discussion de la viscosité d'un fondu enchevêtré dans le cadre des modèles de reptation (équation 3.219).

La figure 5.13 représente une molécule P du fondu, emprisonnée dans son tube (les croix désignent les chaînes environnantes du fondu). Deux caractéristiques de la situation

sont importantes pour la modélisation:

- Le tube (dans lequel la chaîne P considérée ne peut se déplacer que sur le mode de la reptation) est transporté par le fondu à la vitesse V (vitesse finie du fondu à la paroi).
- La chaîne greffée N doit être considérée comme fixe: gênée par (et gênant) la translation des chaînes P du fondu, elle ne peut pas se rétracter pour soulager cette contrainte. En effet, comme pour un polymère branché (paragraphe 3.4.5), le mouvement habituel de reptation lui est interdit du fait de son greffage. Nous nous représentons donc ici la chaîne greffée comme un obstacle fixe, *semblable à un fil de fer, tordu mais rigide*.

Ces deux points impliquent que l'obstacle fixe (la chaîne N) traverse le tube de la chaîne P (représenté par les croix sur la figure 5.13) et oblige donc la chaîne P à coulisser dans son tube pour l'éviter. Le temps t_s imparti pour ce mouvement est celui que met l'obstacle N pour parcourir un diamètre de tube, $aN_e^{1/2}$. Pendant ce temps, la chaîne P coulisse à une vitesse curviligne accélérée V_{tube} sur toute la longueur $L_{\text{tube}} \simeq \frac{P}{N_e} aN_e^{1/2}$ de son tube:

$$\frac{aN_e^{1/2}}{V} = t_s = \frac{L_{\text{tube}}}{V_{\text{tube}}} = \frac{P}{N_e} \cdot \frac{aN_e^{1/2}}{V_{\text{tube}}} \quad (5.10)$$

Ce mouvement à grande vitesse donne lieu à une dissipation:

$$T\dot{S} \simeq P\zeta_0 V_{\text{tube}}^2 \quad (5.11)$$

qui est le travail $f_V \cdot V$ d'une force moyenne f_V exercée par cette chaîne P sur la chaîne greffée:

$$f_V = \zeta_0 \cdot \frac{P^3}{N_e^2} \cdot V \quad (5.12)$$

ou:

$$f_V = a \cdot \eta_P^{\text{rep}} \cdot V \quad (5.13)$$

La première équation 5.12 est le résultat immédiat du raisonnement ci-dessus; l'équation 5.13 résulte en revanche de l'identification de la viscosité η_P du fondu avec l'expression $\frac{P^3}{N_e^2} \eta_0$ issue des modèles simples de reptation présentés au paragraphe 3.4.4 (équation 3.219). Sauf mention contraire, nous ferons cette identification dans tout le chapitre 5. Nous conserverons cependant l'exposant "rep" pour signaler cette identification.

La force f_V décrit l'action de chaque molécule P du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec la couche greffée. La force totale F_V transmise à chaque chaîne greffée s'écrit:

$$F_V = X \cdot f_V \quad (5.14)$$

où X est le nombre moyen de chaînes P du fondu enchevêtrées avec chaque chaîne greffée N . Sous l'effet de cette force F_V , la chaîne greffée peut se déformer; c'est ce que nous étudions à présent. Nous aborderons le captage X au paragraphe 5.3.5.

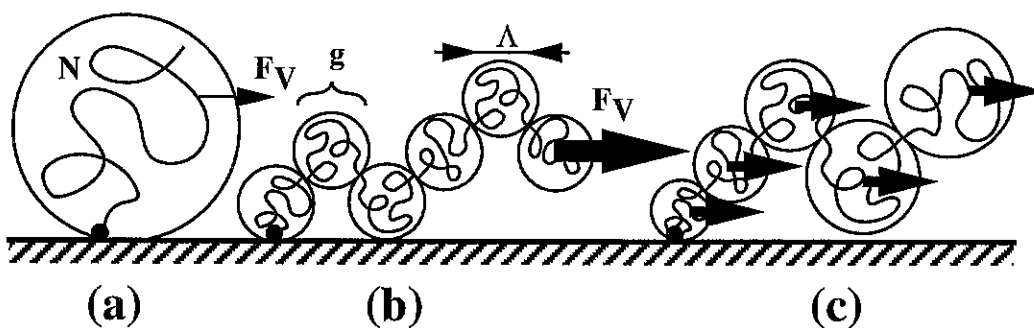


Figure 5.14: Chaîne greffée soumise à l'écoulement du fondu. (a) A faible vitesse, la force F_V est insuffisante pour déformer sensiblement la chaîne N greffée. (b) A plus forte vitesse, la force F_V étire la chaîne N en un collier de blobs de taille Λ , contenant g monomères chacun. (c) Une modélisation plus précise tiendrait compte du fait que la force F_V est répartie sur toute la longueur de la chaîne; la tension est donc plus forte près du point d'attache et la conformation de la chaîne ressemble donc à une trompette.

Figure 5.14: Grafted chain subjected to the melt flow. (a) At low velocities, the resulting force F_V is too weak to deform the grafted chain N . (b) At higher velocities, the force F_V stretches the N chain and turns it into a string of blobs of size Λ and containing g monomers each. (c) A more precise modelization would take into account the fact that application of force F_V is spread over the whole chain length; tension is thus higher near the attachment point and the chain conformation resembles a trumpet.

5.3.2 Etirement des chaînes greffées et régime marginal

Sous l'effet d'une force, il est connu depuis longtemps qu'une chaîne polymère s'étire, et ceci quelles que soient la nature et la qualité du solvant (paragraphe 3.1.3). Pour une chaîne gaussienne (en solvant θ ou en fondu), l'élongation et la force sont proportionnelles (équation 3.41). Dans notre problème, supposons pour l'instant que la force F_V s'exerce sur l'extrémité libre de la chaîne greffée.

Aux faibles vitesses, la force F_V étant faible, l'élongation (distance moyenne bout à bout) est encore inférieure au rayon de giration. La chaîne greffée n'est donc pas significativement déformée (figure 5.14a), et ceci pour:

$$F_V \leq \frac{kT}{R_N} \equiv F_0 \quad (V \leq V_0) \quad (5.15)$$

Le calcul explicite de la vitesse V_0 dépend du modèle choisi en ce qui concerne le captage; nous renvoyons donc cette discussion au paragraphe 5.3.5.

Aux vitesses plus importantes (au-delà de V_0), la force F_V exercée par l'écoulement sur la chaîne greffée est suffisante pour la déformer. La chaîne prend alors la conformation d'un chapelet étiré de blobs, d'autant plus petits que la force exercée est importante (figure 5.14b). La relation de Pincus [19] (valable par ailleurs dans toutes les conditions de solvant, voir équation 3.32) indique la taille caractéristique Λ de ces blobs:

$$F_V \simeq \frac{kT}{\Lambda} \quad (5.16)$$

Nous avons jusqu'ici considéré la force comme s'exerçant sur l'extrémité libre de la chaîne greffée. Ce n'est évidemment pas le cas: la force est en réalité répartie sur toute la longueur de la chaîne greffée; la tension de la chaîne est donc plus importante près du point d'attache. Il s'ensuit que la conformation de la chaîne ressemble davantage à une trompette (figure 5.14c), ainsi que l'ont montré Ajdari, Brochard, de Gennes, Leibler, Viovy et Rubinstein [114] ⁶. Par souci de simplification, nous nous restreindrons souvent à l'image précédente qui, quoiqu'imparfaite, fournit en général le même ordre de grandeur pour les quantités étudiées. Notons dès à présent que la conformation de la chaîne étirée, pour des raisons entropiques évidentes, possède une certaine extension latérale dans les directions perpendiculaires à l'écoulement (voir l'équation 3.35 et le raisonnement correspondant). Il s'agit d'une marche aléatoire idéale de pas égal à Λ :

$$R_{\perp} \simeq \Lambda \cdot \left(\frac{N}{g_{\Lambda}} \right)^{1/2} \simeq aN^{1/2} \quad (5.17)$$

Son extension dans ces directions n'est donc pas sensiblement modifiée par l'écoulement. On pourra la comparer à l'extension latérale des chaînes étirées d'une brosse (équation 4.7).

L'étirement de la chaîne N greffée peut avoir une rétroaction sur le degré d'enchevêtrement avec les molécules du fondu et, partant, sur la force exercée elle-même. Le détail de cette discussion nécessite de choisir un modèle pour le captage (paragraphe 5.3.5); mais indépendamment et dès à présent, nous abordons ici un effet spectaculaire qui apparaît aux fortes elongations. La taille des blobs de la chaîne étirée (équation 5.16) est inversement proportionnelle à la force exercée. A une certaine vitesse V^* , la taille des blobs atteint donc le diamètre typique $\Lambda_e \simeq aN_e^{1/2}$ du tube d'une chaîne en fondu (tube d'Edwards introduit au paragraphe 3.4.2, équation 3.175), c'est-à-dire la taille d'un enchevêtrement subi par une chaîne. Y a-t-il alors désenchevêtrement? En fait, on s'attend à une stabilisation de l'étirement à $\Lambda \simeq \Lambda_e \equiv aN_e^{1/2}$ dans une large gamme de vitesses:

- Si la taille Λ des blobs diminuait davantage, un désenchevêtrement aurait lieu, réduisant de ce fait sévèrement la friction. La force F_V ainsi réduite ne serait plus à même d'étirer suffisamment la chaîne greffée.
- Si la taille des blobs devenait supérieure au diamètre de tube $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$, l'enchevêtrement serait complet et la force F_V exercée conduirait à un étirement de la chaîne greffée au-delà de $\Lambda \simeq \Lambda_e$.

Dans ce régime, la chaîne greffée est donc marginalement enchevêtrée avec le fondu: juste suffisamment pour demeurer étirée à $\Lambda \simeq \Lambda_e$ lorsque la vitesse augmente. Ce *régime marginal* [97] prend fin lorsque d'autres effets des hautes vitesses interviennent, par exemple l'impossibilité de la reptation au-delà de V^{**} (paragraphe 5.3.3).

Une autre interprétation du mécanisme en oeuvre dans le régime marginal s'appuie sur l'image plus précise de la trompette, évoquée plus haut. En effet, dès lors que la partie extrême de la chaîne subit une force suffisante, de l'ordre de kT/Λ_e , toute la partie amont

⁶Françoise Brochard a montré les implications de cet étirement inhomogène pour une chaîne plongée dans un solvant en écoulement, en volume ou près d'une paroi [115].

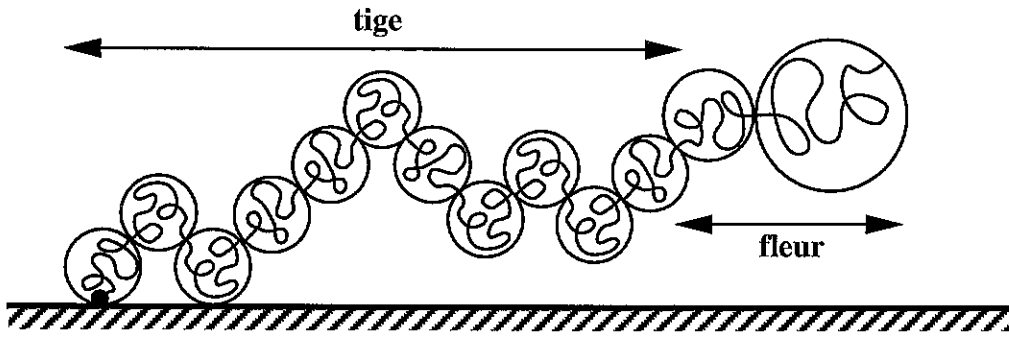


Figure 5.15: Interprétation du régime marginal à l'aide de l'image de la trompette. La partie aval de la chaîne greffée (fleur) subit une force de l'ordre de kT/Λ_e de la part du fondu. La partie amont (tige) est donc sous forte tension et subit une faible force directe de la part du fondu; la taille des blobs est donc sensiblement constante dans cette région: $\Lambda \simeq \Lambda_e$.

Figure 5.15: Interpretation of the marginal regime in terms of the trumpet picture. The downstream part of the chain (flower) undergoes a force of order kT/Λ_e from the melt. Thus, the upstream part (stem) is stretched and is subjected to a weak force from the melt; the blob size is essentially constant in this region: $\Lambda \simeq \Lambda_e$.

de la chaîne (près du point d'attache) est constituée de blobs de taille au plus égale à Λ_e . L'argument présenté plus haut s'applique alors, et la force que subit la partie amont (où les effets d'enchevêtrement sont absents à cause du fort étirement), est proportionnellement bien moindre que près de l'extrémité. Ainsi, la chaîne ressemble plutôt à une "tige" (partie amont constituée de blobs de taille voisine de Λ_e) suivie d'une "fleur" (partie extrême suffisamment gonflée pour subir des enchevêtrements et une friction de l'ordre de kT/Λ_e). Cette autre interprétation, due à Ajdari *et al* [102, 114], est présentée sur la figure 5.15.

Etudions brièvement les conséquences de l'étirement et du régime marginal sur les grandeurs mesurables. Nous n'avons envisagé ici que le régime des faibles vitesses en-deçà de V_0 (sans déformation de la chaîne greffée) et le régime marginal au-delà de V^* . (Le régime intermédiaire éventuel dépend du captage X , étudié au paragraphe 5.3.5). Aux faibles vitesses, la chaîne est non déformée. Puisque sa conformation ne dépend pas de la vitesse de l'écoulement du fondu à la paroi, le nombre X de chaînes du fondu captées par la chaîne greffée est fixe lui aussi. A faible vitesse, la force totale F_V (équation 5.14) exercée sur la chaîne N et la contrainte de cisaillement τ (équation 5.6) varient donc comme la force unitaire f_V exercée par chaque chaîne P lorsqu'elle est captée, c'est-à-dire linéairement en fonction de la vitesse V (équation 5.13). La longueur d'extrapolation est donc, quant à elle, constante dans cette gamme de vitesses (équation 5.9):

$$F_V = X(V \rightarrow 0) \cdot f_V \propto V \quad (V \leq V_0) \quad (5.18)$$

$$b = \text{const} \equiv b_0 \quad (V \leq V_0) \quad (5.19)$$

Dans le régime marginal, au contraire, l'étirement est constant ($\Lambda \simeq \Lambda_e$), ce qui signifie

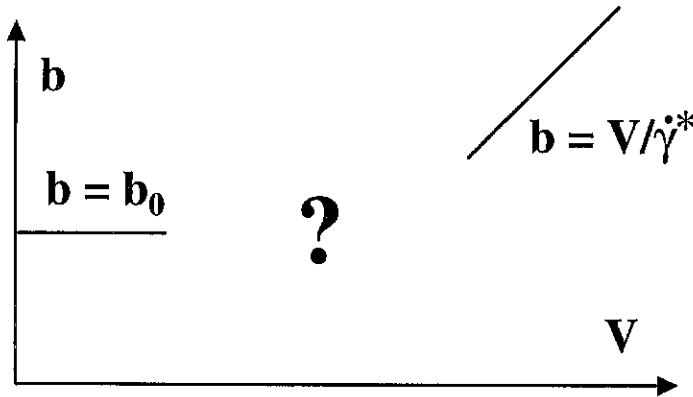


Figure 5.16: Ebauche du comportement macroscopique de la surface greffée. L'étude de la friction sur les chaînes à basse vitesse et dans le régime marginal fournit le comportement de la longueur d'extrapolation b dans ces gammes de vitesse. Le comportement intermédiaire dépend du modèle choisi pour le captage (nombre de chaînes libres captées par chaque chaîne greffée).

Figure 5.16: Outline of the macroscopic behaviour of the grafted layer. Studying the friction on grafted chains at low velocities and in the marginal regime yields the variations of the extrapolation length b in the corresponding velocity ranges. The behaviour in the intermediate range depends on the elected model for the trapping number (number of free chains trapped by each grafted chain).

que la force totale est constante (équation 5.16):

$$F_V \simeq \frac{kT}{\Lambda_e} = \text{const} \quad (V \geq V^*) \quad (5.20)$$

Le taux de cisaillement (équation 5.9) est constant également:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\tau}{\eta_P} = \frac{\sigma}{a^2 \eta_P} \frac{kT}{\Lambda_e} \quad (5.21)$$

Ce taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ du régime marginal est un paramètre important, directement extractible des mesures expérimentales.

La longueur d'extrapolation est proportionnelle à la vitesse (équation 5.9):

$$b(V) \equiv \frac{V}{\dot{\gamma}^*} \propto V \quad (V \geq V^*) \quad (5.22)$$

Les relations 5.18 à 5.22 permettent de dresser une ébauche, à petite et à plus grande vitesse, du diagramme de la longueur d'extrapolation $b(V)$ en fonction de la vitesse (figure 5.16).

5.3.3 Haute vitesse I

Lorsque la vitesse du fondu à la paroi augmente, nous avons vu que la chaîne greffée, d'abord peu affectée, finit par se déformer et par atteindre un régime de fort étirement, le régime marginal (paragraphe 5.3.2). Cependant, à bien considérer le mécanisme élémentaire proposé pour la friction (paragraphe 5.3.1), on s'aperçoit que certains points ont

été éludés. Le mécanisme de coulisement forcé de la chaîne P du fondu, en effet, fait intervenir le temps caractéristique de ce coulisement, t_s (équation 5.10), défini comme le temps $aN_e^{1/2}/V$ que met l'obstacle (chaîne N greffée) pour pincer le tube de la chaîne P . Ce temps t_s imparti pour le coulisement (forcé) de la chaîne P doit être comparé à son temps de reptation (spontanée), $T_{\text{rep}}(P)$ (équation 3.219). Ces deux temps caractéristiques du problème sont du même ordre de grandeur pour une vitesse $V \simeq V^{**}$, définie par:

$$V^{**} \equiv \frac{aN_e^{1/2}}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.23)$$

Cette vitesse V^{**} s'avérera supérieure aux vitesses V_0 et V^* définies au paragraphe précédent (équations 5.15 et 5.20). Dans ces régimes de basse vitesse, le temps de reptation est le plus court:

$$T_{\text{rep}}(P) \leq t_s \quad (V \leq V^{**}) \quad (5.24)$$

La molécule P du fondu a donc tout le loisir de s'extraire de son tube par reptation plutôt que de se laisser piéger par l'obstacle N qui traverse son tube. Dès lors, a-t-on véritablement affaire à un coulisement forcé, comme nous l'avions décrit au paragraphe 5.3.1? Cette présentation n'est en fait paradoxale qu'en apparence; le phénomène s'apparente en effet, sur ce point, à un processus de diffusion (la reptation) auquel se superpose un (lent) mouvement de dérive (pincement du tube et coulisement). Ainsi, ce mouvement de dérive, associé à une force appliquée (f_V , équation 5.13) par la relation d'Einstein, n'est sensible qu'au niveau de la chaîne greffée, comme une action moyenne de la part des molécules libres qui sont successivement enchevêtrées avec elle. La description du paragraphe 5.3.1 (basse vitesse), précisée par ces quelques mots, devient cohérente. Nous pouvons maintenant aborder la description du seuil $V \simeq V^{**}$.

Au-delà de V^{**} , les chaînes P du fondu n'ont pas le temps de s'échapper par reptation, puisque le temps imparti est trop court:

$$t_s \leq T_{\text{rep}}(P) \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.25)$$

Nous pouvons donc envisager plusieurs descriptions possibles, de manière qualitative à ce stade:

- Le coulisement forcé, évoqué au paragraphe 5.3.1, aurait lieu *stricto sensu*, à une vitesse curviligne V_{tube} supérieure à la vitesse curviligne moyenne spontanée qui correspond à la reptation. Un tel mécanisme conduirait cependant à des incohérences. Par exemple, le mouvement accéléré de la chaîne P imposerait, autour de ses extrémités, d'importants flux nets de matière, et donc des distorsions conséquentes du milieu, trop rapides pour être compensées par le mouvement naturel de reptation des autres molécules.
- Les molécules du fondu pourraient s'échapper moins vite que ne le prévoit le mécanisme du paragraphe 5.3.1. Elles s'accumuleraient alors autour de l'obstacle (chaîne N greffée); il ne peut donc pas s'agir d'un régime permanent.
- Les molécules du fondu, ne pouvant s'extraire suffisamment vite, contraindraient la chaîne greffée à adopter une conformation moins étendue dans les directions perpendiculaires à l'écoulement, comme si la force de l'écoulement agissait à la manière d'un peigne sur la chaîne greffée.

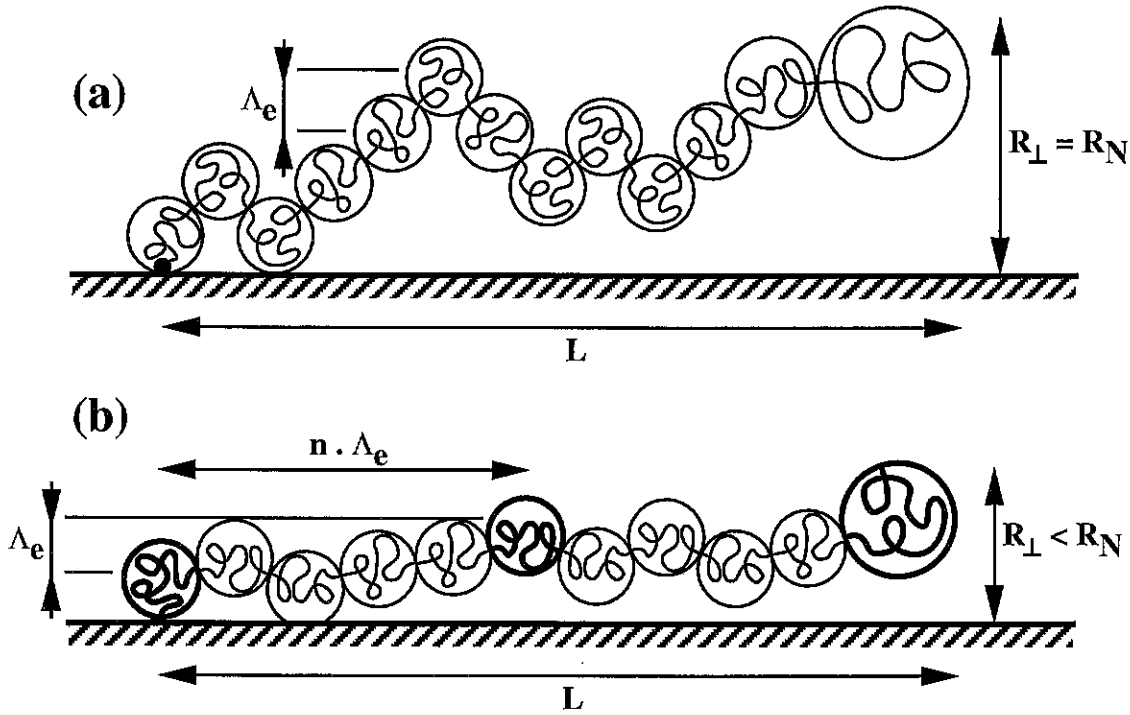


Figure 5.17: Chaîne greffée sous écoulement fort. (a) Dans le régime marginal ($V^* \leq V \leq V^{**}$), l'extension latérale de la chaîne est non perturbée ($R_{\perp} = R_N$). (b) Au-delà de V^{**} , elle est réduite ($R_{\perp} < R_N$): du fait de la forte vitesse des chaînes du fondu, une excursion latérale de l'ordre de Λ_e nécessite en moyenne n blobs consécutifs de la chaîne greffée.

Figure 5.17: Grafted chain in strong flow. (a) In the marginal regime ($V^* \leq V \leq V^{**}$), the chain lateral extension is unperturbed ($R_{\perp} = R_N$). (b) Beyond V^{**} , it is reduced ($R_{\perp} < R_N$): due to the high velocity of the melt chains, a side excursion of order Λ_e uses up about n consecutive blobs of the grafted chain.

- A vitesse plus élevée encore, le fondu se comporterait, vis-à-vis de la chaîne greffée, comme un élastomère: la reptation serait ainsi comme figée à l'échelle de temps correspondant au passage des chaînes libres près de la chaîne greffée.

La description que nous avons donnée jusqu'ici (paragraphe 5.3.1 et 5.3.2) rend donc plausibles les deux derniers des quatre scénarios que nous venons d'évoquer. Nous en précisons maintenant quelque peu le contour, même si une véritable justification n'est possible qu'en introduisant les fluctuations latérales des chaînes greffées et en développant le concept de renouvellement du tube, ce que nous ferons à la section 5.5.

Examinons tout d'abord la réduction de l'extension latérale de la chaîne N (c'est-à-dire dans les directions perpendiculaires à l'écoulement). En-deçà de V^{**} , la chaîne conserve sa dimension idéale dans ces directions (équation 5.17). En d'autres termes, la distance relative de deux blobs consécutifs de taille $\Lambda_e \simeq aN_e^{1/2}$, est d'environ Λ_e , projetée sur ces directions. Il s'ensuit que le tube d'une chaîne P est coupé par la chaîne lors d'une translation de seulement Λ_e environ (figure 5.17a). Au-delà de $V \simeq V^{**}$, on peut concevoir que la position selon ces directions ne varie de Λ_e que sur une distance

plus grande, $n\Lambda_e$, de sorte que le critère du temps de reptation (équation 5.23 pour V^{**}) s'applique maintenant pour cette distance $n\Lambda_e$ à la vitesse V :

$$\frac{n\Lambda_e}{V} \equiv T_{\text{rep}}(P) \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.26)$$

Le paramètre n vaut alors $n \simeq V/V^{**}$ (équations 5.23 et 5.26), et l'extension latérale de la chaîne greffée (figure 5.17b) est corrélativement réduite:

$$R_{\perp} \simeq \Lambda_e \cdot \left(\frac{N}{n \cdot N_e} \right)^{1/2} \simeq R_N \left(\frac{V^{**}}{V} \right)^{1/2} \quad (V \geq V^{**}) \quad (5.27)$$

A une certaine vitesse V^{***} , les fluctuations latérales sont réduites à environ Λ_e sur toute la longueur de la chaîne, ce qui correspond à $n \simeq N/N_e$:

$$V^{***} \simeq \frac{N}{N_e} \cdot V^{**} \quad (5.28)$$

En fait, cette première description permet d'estimer la conformation de la chaîne, mais ne permet pas de déterminer avec certitude l'origine et la forme de la friction dans cette gamme de vitesse ($V > V^{**}$). Nous traiterons donc ce régime plus en détail à la section 5.5, par l'approche du renouvellement du tube.

5.3.4 Greffage saturant

Nous abordons maintenant l'effet de la densité du greffage des chaînes N à faible vitesse⁷, avant toute déformation des chaînes greffées. Tant que les chaînes greffées sont très distantes, l'effet du greffage est évidemment cumulatif. Par unité de surface, le nombre σ_P de chaînes P piégées par les chaînes greffées est ainsi proportionnel au nombre de chaînes greffées:

$$\sigma_P = \sigma \cdot X \quad (5.29)$$

où X est le captage (nombre de chaînes P piégées par chaque chaîne N), qui sera précisé au paragraphe 5.3.5. De même, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la densité de greffage:

$$\tau = \frac{\sigma_P}{a^2} \cdot f_V \propto \sigma \quad (5.30)$$

Lorsque la densité de greffage augmente, en revanche, les chaînes P ne sont plus captées indépendamment par les différentes chaînes greffées (équation 5.29 ci-dessus). Au contraire, une chaîne P est en général captée simultanément par deux ou plusieurs chaînes greffées. Contrainte de coulisser rapidement (dans la première image du paragraphe 5.3.1), du fait de l'un quelconque de ces obstacles, elle dissipe l'énergie calculée plus haut (équation 5.11). La force f_V correspondante (équation 5.13) est alors statistiquement *répartie* entre les obstacles. Il s'ensuit que la contrainte totale τ transmise augmente moins vite, avec la densité de greffage σ , que la simple variation linéaire indiquée ci-dessus (équation 5.30).

⁷Le greffage saturant aux vitesses supérieures sera étudié au paragraphe 5.4.2.

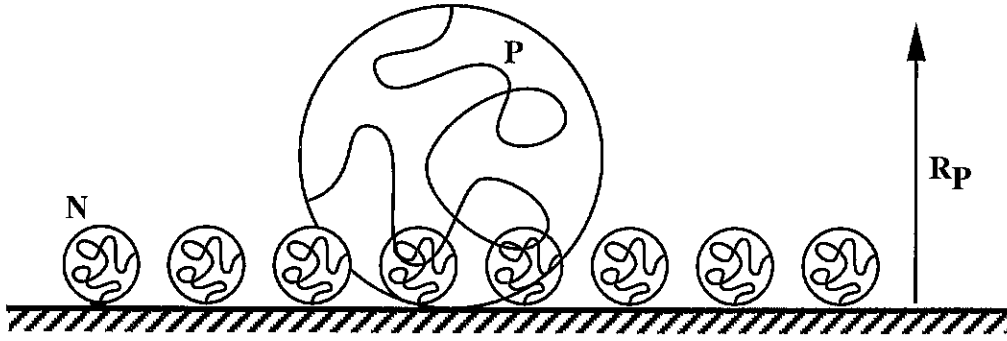


Figure 5.18: Greffage saturant (cas $P \geq N$). Quelle que soit la structure de la couche greffée, seules les chaînes P du fondu situées à moins d'une distance R_P de la paroi sont susceptibles de s'enchevêtrer avec les chaînes greffées. Aux fortes densités de greffage, cette condition impose le nombre total de chaînes P captées. Le greffage est alors dit *saturant*.

Figure 5.18: Saturating grafting (here, $P \geq N$). Whatever the structure of the grafted layer, only those melt chains P located within a distance R_P from the wall can possibly become entangled with the grafted chains. At high grafting densities, this condition enforces the total number of trapped P chains. Grafting is then said to be *saturating*.

Une description précise de cette situation de couplage collectif entre la couche greffée et le fondu nécessite d'explicitier le captage X , et sera menée en détail au paragraphe 5.3.5. Mais dès à présent, nous pouvons traiter de la situation limite. La quantité σ_P désigne le nombre de chaînes P captées (transitoirement) par la couche greffée, rapporté à une surface a^2 (taille du monomère). Ce nombre est en fait limité pour une simple raison géométrique et l'on a donc une saturation de σ_P : les chaînes P concernées doivent pouvoir s'enchevêtrer avec la couche greffée. Ainsi, pour de longues chaînes P , les molécules situées à une distance supérieure à leur rayon de giration R_P de la paroi solide ne peuvent, en général, traverser la couche greffée (figure 5.18); il s'ensuit que les chaînes susceptibles d'être captées sont situées dans une région d'épaisseur R_P :

$$\sigma_P \leq \sigma_{P_{\max}} = a^2 \cdot \frac{R_P}{Pa^3} = P^{-1/2} \quad (P > N) \quad (5.31)$$

Dans le cas de courtes chaînes P , les molécules doivent être situées dans l'épaisseur de la couche:

$$\sigma_P \leq \sigma_{P_{\max}} = a^2 \cdot \frac{R_N}{Pa^3} = \frac{N^{1/2}}{P} \quad (P < N) \quad (5.32)$$

Ce dernier critère sera en fait la plupart du temps inutile (section 5.7), car pour $P < N$, la longueur d'extrapolation devient inférieure à l'épaisseur de la couche avant que le greffage ne devienne saturant au sens de l'équation 5.32.

Dans cette situation de greffage saturant, la contrainte de cisaillement est donnée par:

$$\tau = \frac{\sigma_{P_{\max}}}{a^2} \cdot f_V \quad (5.33)$$

La longueur d'extrapolation (pour des vitesses faibles qui ne donnent pas lieu à déforma-

tion des chaînes greffées) se déduit de l'équation 5.9:

$$b_0 = \frac{a}{\sigma_{P\max}} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} = aP^{1/2} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (P \geq N) \quad (5.34)$$

En fait, comme nous le verrons dans le cadre d'une description plus précise du captage (paragraphe 5.3.5), on passe directement du régime $\sigma_P \propto \sigma$ (basse densité de greffage) au régime de *greffage saturant* ($\sigma_P = \text{const}$) que nous venons de décrire. Dès lors, la densité de greffage σ^* pour laquelle s'effectue la transition est donnée par:

$$\sigma_{P\max} \equiv \sigma^* \cdot X \quad (5.35)$$

Une expression explicite sera donnée au paragraphe 5.3.5 (équations 5.59 et 5.60). Mais notons dès à présent que cette transition à σ^* intervient dans un régime où la couche est encore totalement interpénétrée avec le fondu.

Mais si l'on augmente encore la densité de greffage, on peut atteindre le régime de brosse sèche décrit à la section 4.4. L'interpénétration étant alors réduite, on peut de nouveau passer en-deçà de la saturation $\sigma_P = \sigma_{P\max}$.

5.3.5 Captage: modèles concurrents

Les différents aspects du mécanisme du glissement que nous avons présentés jusqu'ici sont, au moins qualitativement, indépendants de la forme explicite du captage. Nous précisons maintenant ce dénombrement des chaînes P du fondu *captées* par chaque chaîne greffée.

Tout d'abord, que s'agit-il de compter? Nous avons vu, au paragraphe 5.3.3, que les chaînes P du fondu ne sont enchevêtrées avec une chaîne N que de façon très transitoire, puisque la reptation est en fait le mécanisme de relaxation dominant, et que le "coulissement forcé" décrit au paragraphe 5.3.1 doit être interprété en terme de moyenne. Il reste qu'à un instant donné, un certain nombre de chaînes P , du fait de leur proximité avec la chaîne greffée N , voient leur mouvement diffusif de reptation légèrement biaisé (c'est la dérive décrite au paragraphe 5.3.3). Ce sont ces chaînes du fondu, au nombre de X , par définition, dont nous dirons qu'elles sont *enchevêtrées* avec la chaîne N , ou encore *captées* par elle. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous plaçons dans le cas où la chaîne greffée et les chaînes du fondu ont le même indice de polymérisation ($P = N$); ceci pour simplifier la discussion à ce stade et parce que les autres cas s'y ramènent, comme nous l'indiquons à la fin du paragraphe. Pour la clarté du raisonnement, nous conservons cependant les notations distinctes N et P .

Nous avons vu au paragraphe 3.4.1 deux types d'enchevêtrements: les enchevêtrements locaux et les enchevêtrements distants. Les enchevêtrements distants concernent des chaînes polymères à topologie relative fixée, du fait d'une cyclisation (chapitre 7) ou du fait de branchements multiples (réticulation notamment). Dans le cas qui nous occupe, il s'agit d'enchevêtrements locaux, résultant d'une interaction topologique à courte distance entre chaînes, et de nature transitoire puisque les chaînes concernées (sauf la chaîne greffée) peuvent se mouvoir librement. Nous utiliserons donc ici le nombre N_e de monomères séparant deux enchevêtrements locaux successifs le long d'une chaîne, qui a été introduit au chapitre 3.

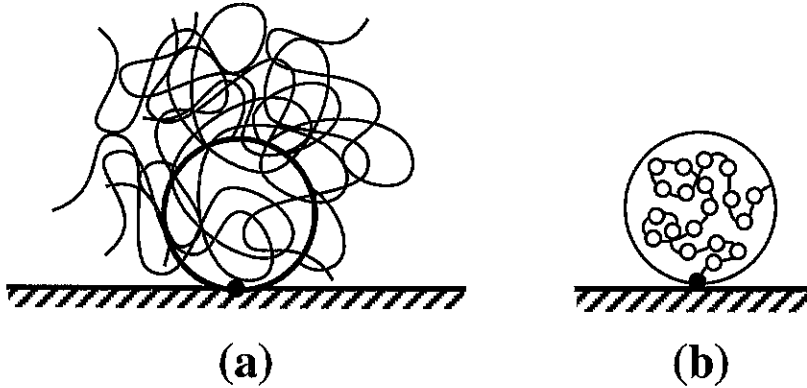


Figure 5.19: (a) Ensemble des chaînes P qui passent par le volume R_N^3 de la chaîne greffée. (b) Nombre d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne N greffée.

Figure 5.19: (a) All P chains that pass through the volume R_N^3 of the grafted chain are depicted. (b) N/N_e entanglements are available along the grafted N chain.

Du fait de la nature locale des enchevêtrements que nous étudions, le décompte des chaînes P enchevêtrées avec la chaîne N , au sens précisé ci-dessus, devra s'appuyer sur une description locale des enchevêtrements. Il reste qu'un décompte global (à l'échelle de la chaîne N entière) sera instructif pour comprendre les deux modèles concurrents simples (et extrêmes) du captage, que nous présentons à présent:

- le modèle de l'*enchevêtrement total*
- et le modèle des *enchevêtrements binaires*.

Notons cependant que chacun de ces modèles est à considérer comme un concept opératoire permettant de fournir des prédictions dans la situation particulière que nous étudions (une chaîne fixe au sein d'un fondu en écoulement): ils ne prétendent pas à une véritable description de la nature des enchevêtrements, que ce soit dans la situation étudiée ou *a fortiori* de manière plus générale.

Décompte global des chaînes captées

La chaîne N occupe un volume de l'ordre de R_N^3 . Le nombre moyen de chaînes P présentes dans cette région (figure 5.19a) est donc:

$$n_{\text{ch}} \simeq \frac{R_N^3}{Pa^3} = N^{1/2} \quad (P = N) \quad (5.36)$$

Le modèle de l'*enchevêtrement total* consiste à estimer que toutes ces chaînes P sont enchevêtrées avec la chaîne N : la chaîne greffée n'a pas le loisir de faire un choix parmi les chaînes P environnantes. Selon ce modèle de l'enchevêtrement total, le captage X s'écrit donc:

$$X_{\text{tot}} = n_{\text{ch}} = N^{1/2} \quad (5.37)$$

Le modèle des *enchevêtrements binaires* repose sur une hypothèse double:

- Un enchevêtrement est une interaction topologique entre deux chaînes seulement.
- Chaque chaîne subit en moyenne un enchevêtrement tous les N_e monomères.

D'après le premier point, les chaînes P captées sont en interaction directe avec la chaîne greffée. D'après le second point, la chaîne greffée N intervient dans:

$$e \simeq \frac{N}{N_e} \quad (5.38)$$

enchevêtrements avec d'autres chaînes (figure 5.19b).

Deux cas peuvent alors se présenter. Si le nombre e d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne N est inférieur au nombre n de chaînes P présentes, seule une fraction des chaînes est captée. Le nombre de chaînes captées est alors voisin du nombre d'enchevêtrements disponibles (puisqu'il s'agit d'enchevêtrements binaires):

$$X_{\text{bin}} = e = \frac{N}{N_e} \quad (N \leq N^*) \quad (5.39)$$

Au contraire, si le nombre d'enchevêtrements disponibles est suffisant, toutes les chaînes P présentes sont enchevêtrées avec la chaîne N , en général plusieurs fois (environ e/n fois en moyenne):

$$X_{\text{bin}} = n_{\text{ch}} = N^{1/2} \quad (N \geq N^*) \quad (5.40)$$

Le nombre e d'enchevêtrements disponibles (équation 5.39) croît plus vite, en fonction de N , que le nombre n de chaînes présentes (équation 5.40). Le nombre d'enchevêtrements disponibles est donc le facteur limitant pour des indices de polymérisation modérés (équation 5.39). Au contraire, le captage est limité par le nombre de chaînes présentes pour des indices de polymérisation élevés (équation 5.40). L'indice de polymérisation N^* qui délimite ces deux régimes est donné par:

$$N^* \simeq N_e^2 \quad (5.41)$$

Nous discutons de la valeur de ce seuil plus loin, au paragraphe 5.4.6.

Les deux modèles du captage, celui de l'enchevêtrement total et celui des enchevêtrements binaires, peuvent être présentés à une échelle plus locale, reflétant ainsi un début de description des enchevêtrements dans la situation étudiée.

Décompte local des chaînes captées

Plaçons-nous à l'échelle même des enchevêtrements, en ne considérant tout d'abord qu'une section de la chaîne greffée, comportant N_e monomères. Ce blob a une extension spatiale de l'ordre de $aN_e^{1/2}$. Environ $N_e^{1/2}$ brins de chaînes P le traversent (équation 5.40 ci-dessus). Or, par définition du nombre N_e (paragraphe 3.4.2), la chaîne N ne subit qu'un seul enchevêtrement dans cette région. On peut donc distinguer les deux modèles de la manière suivante:

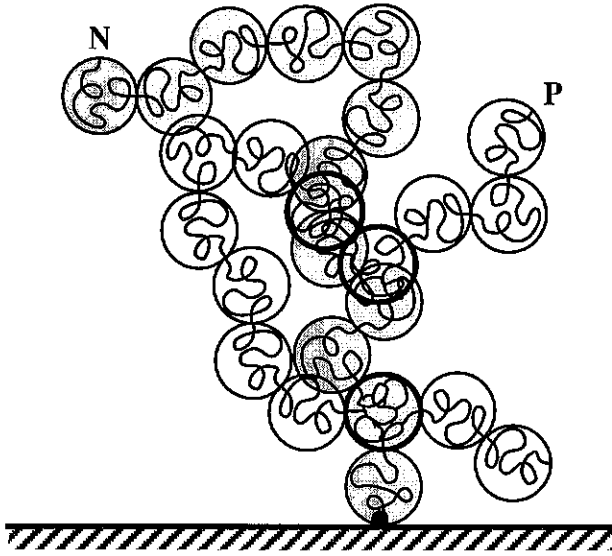


Figure 5.20: Une chaîne N et une chaîne P (avec $P \gg N$) partagent environ $N^{1/2}/N_e^{1/2}$ blobs de taille Λ_e .

Figure 5.20: A grafted N chain and a free P chain (with $P \gg N$) share about $N^{1/2}/N_e^{1/2}$ blobs of size Λ_e .

- Le modèle de l'enchevêtrement total consiste à dire que dans ce blob de taille $aN_e^{1/2}$, le brin N capte tous les $N_e^{1/2}$ brins P qui le traversent.
- Le modèle des enchevêtrements binaires stipule que l'enchevêtrement que subit le brin N dans ce blob de taille $aN_e^{1/2}$ est le fait d'un seul des brins P parmi les $N_e^{1/2}$ qui le traversent (puisque'il s'agit d'une interaction topologique à deux chaînes).

Autrement dit, la probabilité p , pour un brin P qui traverse le blob de taille $aN_e^{1/2}$ considéré, d'être capté par le brin N , vaut, dans chacun des deux modèles:

$$p_{\text{tot}} = 1 \quad (5.42)$$

$$p_{\text{bin}} = \frac{1}{N_e^{1/2}} \quad (5.43)$$

Cette probabilité, définie à l'échelle locale et qui correspond à une description des enchevêtrements, permet de calculer, à l'échelle de la molécule cette fois, le nombre de chaînes captées. Tout d'abord, remarquons qu'une chaîne P donnée qui traverse la région de taille R_N occupée par la chaîne N greffée, rencontre plusieurs fois la chaîne N à l'échelle $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$. En effet, le volume du tube de la chaîne N est de l'ordre de $\Omega \simeq (N/N_e)\Lambda_e^3$. Dans le volume total R_N^3 , chacun des P/N_e blobs de la chaîne P a donc une probabilité Ω/R_N^3 de coïncider avec un blob de la chaîne N (nous sommes toujours dans le cas $P = N$). Au total, la chaîne P considérée traverse donc environ

$$\frac{P}{N_e} \cdot \frac{(N/N_e)\Lambda_e^3}{R_N^3} \simeq \sqrt{\frac{N}{N_e}} \quad (P = N) \quad (5.44)$$

blobs Λ_e de la chaîne greffée N (figure 5.20). Disposant de ce nombre (supérieur à l'unité) et de la probabilité p que la chaîne P soit captée par la chaîne N à chaque fois qu'elle traverse un blob Λ_e (équations 5.42 et 5.43), nous pouvons évaluer la probabilité globale que la chaîne P considérée soit captée par la chaîne N .

A l'échelle d'un blob, la probabilité complémentaire que le brin P ne soit pas capté par le brin N est $1 - p$. La probabilité que la chaîne P ne soit captée dans aucun des $\sqrt{N/N_e}$ blobs qu'elle traverse est donc $(1 - p)^{\sqrt{N/N_e}}$. La probabilité globale que la chaîne P soit captée par la chaîne N est donc donnée par:

$$q \simeq 1 - (1 - p)^{\sqrt{N/N_e}}, \quad (5.45)$$

où p est donnée par l'une ou l'autre des équations 5.42 et 5.43, selon le modèle considéré.

Dans le cas du modèle de l'enchevêtrement total, on a $p = p_{\text{tot}} = 1$ et donc $q_{\text{tot}} = 1$; toutes les chaînes P présentes sont captées (équation 5.37):

$$X_{\text{tot}} = N^{1/2} \quad (5.46)$$

Dans le cas des enchevêtrements binaires, on a $p = p_{\text{bin}} = 1/N_e^{1/2} \ll 1$ et donc:

$$q_{\text{bin}} \simeq 1 - \exp(-N^{1/2}/N_e) \quad (5.47)$$

Ainsi, le nombre moyen de chaînes captées, obtenu en multipliant par le nombre de chaînes P présentes, est donné par:

$$X_{\text{bin}} = N^{1/2} \cdot q_{\text{bin}} \simeq N^{1/2} \cdot [1 - \exp(-\sqrt{N/N^*})] \quad (5.48)$$

où N^* est donné par l'équation 5.41. Cette formule constitue une interpolation entre les expressions 5.39 et 5.40 données précédemment pour le captage X_{bin} pour le modèle des enchevêtrements binaires.

Cas général $P \neq N$

Nous avons mené jusqu'ici le calcul du captage X dans le seul cas de chaînes de même longueur ($P = N$). En réalité, les autres cas s'y ramènent immédiatement.

En effet, si les chaînes du fondu sont plus longues ($P \geq N$), on peut les décomposer arbitrairement en P/N blobs de N monomères chacun (équation 3.31). En général, ils ne se superposent pas les uns les autres. Considérons une chaîne N greffée et une chaîne P du fondu. Si aucun des blobs (N monomères) de la chaîne P n'est situé dans le volume R_N^3 de la chaîne N , la chaîne P considérée ne peut pas s'enchevêtrer avec la chaîne greffée. Si au contraire l'un des blobs de la chaîne P coïncide avec la chaîne N (c'est-à-dire s'il occupe le même volume), la chaîne P a une possibilité de s'enchevêtrer avec la chaîne N greffée (figure 5.21a); dans ce cas, environ N monomères de la chaîne P (c'est-à-dire un blob) sont présents dans ce volume: ils se comportent comme une chaîne de N monomères pour ce qui est des interactions topologiques avec la chaîne greffée. Les calculs qui précèdent, menés pour des chaînes de même longueur, s'appliquent donc sans modification au cas où les chaînes du fondu sont plus longues:

$$X^{P \geq N}(P, N) = X^{P=N}(N) \quad (5.49)$$

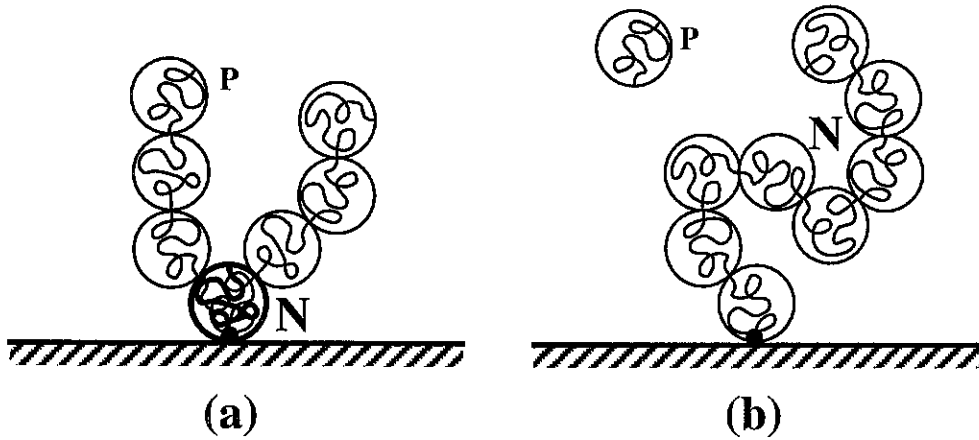


Figure 5.21: Captage de chaînes P par une chaîne greffée N de longueur différente. (a): $P \geq N$. La chaîne N n'est sensible qu'aux N monomères (blob) de la chaîne P qui sont présents dans son volume R_N^3 . (b): $P \leq N$. Chaque blob de la chaîne N (de P monomères chacun) capte indépendamment des chaînes libres P .

Figure 5.21: A grafted N chain trapping P chains of different lengths. (a): $P \geq N$. The N chain is only sensitive to the N monomers (blob) of the P chain that are present in its own volume R_N^3 . (b): $P \leq N$. Each blob of the N chain (containing P monomers each) traps some free P chains independently of one another.

Si les chaînes du fondu sont plus courtes ($P \leq N$), chaque portion de la chaîne N greffée est susceptible de capter des chaînes P . Plus précisément, on peut décomposer la chaîne N en N/P blobs comportant P monomères chacun (figure 5.21b). Chacun de ces blobs peut capter des chaînes du fondu, et ceci *indépendamment* puisque les chaînes P sont trop petites pour traverser plusieurs blobs de la chaîne N . Le captage est donc additif pour les blobs de la chaîne N :

$$X^{P \leq N}(P, N) = \frac{N}{P} X^{P=N}(P) \quad (5.50)$$

Les formules 5.49 et 5.50 ci-dessus fournissent le captage d'une chaîne greffée, quelle que soit sa taille relativement à celle des chaînes du fondu: le captage s'exprime de façon simple en fonction des expressions $X^{P=N}$ évaluées pour le cas particulier où toutes les chaînes sont de même longueur (équations 5.37, 5.39 et 5.40).

Calcul explicite des quantités introduites

Nous avons maintenant précisé le captage (nombre de chaînes P du fondu captées par une chaîne greffée), dans tous les cas de figure à vitesse faible (chaîne greffée non déformée par l'écoulement).

Nous revenons ici sur certains concepts évoqués aux paragraphes précédents: leur origine physique et leur effet qualitatif ont été abordés, mais la valeur des quantités introduites n'avait pas pu être calculée puisqu'elle dépendait du captage X . Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer ces quantités selon les deux modèles de captage.

La force f_V , exercée par chaque chaîne du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec une chaîne greffée (paragraphe 5.3.1), ne dépend pas du captage (équation 5.13). En revanche, la force totale F_V subie par une chaîne greffée est proportionnelle au captage X (équation 5.14):

$$F_V = X \cdot a\eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.51)$$

La longueur de pénétration présente un plateau à basse vitesse, lorsque les chaînes greffées ne sont pas encore déformées (figure 5.16). Cette valeur plateau se déduit des équations 5.6, 5.9 et 5.51, et de la valeur du captage (équations 5.37, 5.39 et 5.40):

$$b_0^{\text{tot}} = b_0^{\text{bin}, N \geq N^*} = \frac{a}{\sigma N^{1/2}} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.52)$$

$$b_0^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{aN_e}{\sigma N} \cdot \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.53)$$

La vitesse critique V_0 de début de déformation des chaînes greffées est donnée par (équation 5.15):

$$\frac{kT}{aN^{1/2}} = F_0 \equiv X \cdot a\eta_P^{\text{rep}} V_0 \quad (5.54)$$

En prenant les valeurs de X correspondant aux modèles de captage (équations 5.37, 5.39 et 5.40), on obtient les valeurs suivantes pour V_0 :

$$V_0^{\text{tot}} = V_0^{\text{bin}, N \geq N^*} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{1}{N} \quad (5.55)$$

$$V_0^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{N_e}{N^{3/2}} \quad (5.56)$$

Puisque le captage est le même pour de très longues chaînes ($N \geq N^*$) non déformées, dans le modèle binaire et dans le modèle de l'enchevêtrement total, la vitesse de début de déformation est la même (équation 5.55). L'expression de V_0 dans le modèle binaire pour des chaînes de longueur modérée est différente (équation 5.56).

A des vitesses supérieures à V_0 , les chaînes greffées sont déformées. Le captage en est modifié; nous l'étudierons au paragraphe 5.4.1. Nous verrons que la vitesse V^* d'entrée dans le régime marginal diffère entre les deux modèles. En effet, d'après le modèle de l'enchevêtrement total, le régime marginal est atteint par une élongation brusque à la vitesse V_0 :

$$V_{\text{tot}}^* = V_0^{\text{tot}} = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{1}{N} \quad (5.57)$$

D'après le modèle des enchevêtrements binaires, au contraire, l'élongation est progressive et le captage est donné par $X = N/N_e$ (équation 5.39) à l'approche du régime marginal, que les chaînes greffées soient courtes ou très longues ($N \geq N^*$). La vitesse V^* (équations 5.20 et 5.51) est donc donnée par $kT/\Lambda_e = (N/N_e)a\eta_P^{\text{rep}} V^*$, d'où:

$$V_{\text{bin}}^* = \frac{kT}{a^2\eta_P^{\text{rep}}} \frac{N_e^{1/2}}{N} \quad (5.58)$$

Remarquons que cette valeur est supérieure d'un facteur $N_e^{1/2}$ à celle donnée par le modèle de l'enchevêtrement total.

Le régime marginal lui-même, caractérisé par le taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$ (équation 5.21), ne dépend pas du captage.

Le comportement à haute vitesse décrit au paragraphe 5.3.3 a pour ingrédients le mécanisme de coulissement des chaînes P du fondu (paragraphe 5.3.1) et la reptation des chaînes P . Ces deux éléments ne dépendent pas du nombre de chaînes P enchevêtrées avec les chaînes greffées. Ainsi, les vitesses V^{**} (équation 5.23) et V^{***} (équation 5.28) sont indépendantes du modèle de captage choisi.

Il n'en est pas de même pour le comportement de greffage saturant (paragraphe 5.3.4). En effet, même si la contrainte géométrique d'accessibilité (figure 5.18), qui se traduit par le nombre maximal $\sigma_P = \sigma_{P_{\max}}$ de chaînes P captées par unité de surface (équations 5.31 et 5.32), ne dépend pas du modèle choisi, la densité de greffage σ^* pour laquelle on atteint cette valeur de σ_P dépend du nombre X de chaînes P captées par chaque greffon N . Nous nous restreignons ici au cas où les chaînes du fondu sont les plus longues ($P \geq N$, équation 5.31). Selon le modèle choisi, la transition, caractérisée par $\sigma^* \cdot X = \sigma_{P_{\max}}$ (équation 5.35), a lieu pour la densité de greffage:

$$\sigma_{\text{tot}}^* = \sigma_{\text{bin}, N \geq N^*}^* = \frac{1}{N^{1/2} P^{1/2}} \quad (5.59)$$

$$\sigma_{\text{bin}, N \leq N^*}^* = \frac{N_e}{N P^{1/2}} \quad (5.60)$$

Nous avons vu que les deux modèles de captage proposés (enchevêtrement total et enchevêtrements binaires) conduisent à des expressions distinctes pour un certain nombre de valeurs, dont certaines sont mesurables. Nous analysons, dans la section 5.4, les critères permettant de choisir l'un de ces modèles.

5.4 Choix du modèle de captage

Nous n'avons présenté que deux modèles pour le captage X (paragraphe 5.3.5). Il en existerait bien d'autres, consistant à choisir une probabilité locale p intermédiaire entre les valeurs $p_{\text{bin}} = 1/N_e^{1/2}$ (enchevêtrements binaires) et $p_{\text{tot}} = 1$ (enchevêtrement total). Comment se déterminer pour l'un ou l'autre de ces modèles?

Au vu des controverses sur la notion d'enchevêtrement dans les polymères concentrés (paragraphe 3.4.3), il serait bien hasardeux de choisir un modèle sur la seule foi d'arguments théoriques internes. Nous pourrions nous appuyer ici sur deux séries d'arguments:

- Une confrontation des prédictions issues de l'un ou l'autre modèle avec les résultats expérimentaux disponibles.
- La cohérence avec la modélisation d'autres situations, dans la mesure où celle-ci est connue et validée.

Une confrontation avec certains aspects des résultats expérimentaux ⁸ fournit des renseignements: nous verrons (paragraphe 5.4.1) que l'effet de l'élongation des chaînes

⁸Les expériences ont été menées avec un fondu de chaînes plus longues que les chaînes greffées ($P > N$). Nous adoptons ici implicitement cette condition.

est fort différent dans les deux modèles. Si la densité de greffage est suffisante (greffage saturant, paragraphe 5.4.2), cette sensibilité au modèle de captage disparaît.

L'étude de la friction à basse vitesse (paragraphe 5.4.3), pour laquelle des résultats sont solidement établis pour certaines gammes des paramètres (régimes non-enchevêtrés notamment), permet de tester la cohérence des deux modèles proposés avec les résultats connus depuis longtemps.

5.4.1 Elongation en greffage épars

La vitesse V du fondu par rapport à la surface donne lieu à une force de friction F_V subie par chaque chaîne greffée:

$$F_V = X_V \cdot f_V, \quad (5.61)$$

où f_V est la force moyenne exercée par chaque chaîne du fondu lorsqu'elle est enchevêtrée avec la chaîne greffée (paragraphe 5.3.1), et où X_V est le captage (nombre moyen de chaînes libres captées par une chaîne greffée) pour lequel nous avons présenté deux modèles au paragraphe 5.3.5. L'indice V indique que ces quantités dépendent de la vitesse: la force f_V en dépend de façon immédiate (équation 5.13) et le captage X_V est sensible à la conformation de la chaîne greffée, qui dépend elle-même de la force qu'elle subit et donc de la vitesse. C'est cette dépendance de X en fonction de la vitesse V que nous étudions dans ce paragraphe.

Aux vitesses très faibles, la force exercée est insuffisante pour étirer la chaîne greffée. Mais au-dessus d'une vitesse V_0 (équation 5.15), la chaîne est étirée. Dans une approche simplifiée (paragraphe 5.3.2), la chaîne a la conformation d'un chapelet de blobs de g monomères ($g < N$) dont la taille Λ est donnée par la relation de Pincus (équation 5.16):

$$F_V = \frac{kT}{\Lambda} = \frac{kT}{ag^{1/2}} \quad (V \geq V_0) \quad (5.62)$$

Si $X_0(N)$ désigne le captage d'une chaîne de N monomères non déformée (équations 5.37, 5.39 et 5.40), le captage de la chaîne déformée est la résultante du captage de chacun des blobs (non déformés par définition, voir paragraphe 3.1.3):

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (5.63)$$

Une justification détaillée de cette expression sera donnée au paragraphe 5.4.5. Le modèle binaire et le modèle d'enchevêtrement total, présentés au paragraphe 5.3.5, fournissent pour le captage (à vitesse faible) une expression qui varie en loi de puissance avec la longueur de la molécule:

$$X_0(N) = KN^\gamma \quad (5.64)$$

L'exposant γ vaut $1/2$ dans le modèle de l'enchevêtrement total (équation 5.37); il vaut 1 dans celui des enchevêtrements binaires, tout au moins pour des chaînes de longueur modérée (équation 5.39). Ce seul exposant permet de déduire les propriétés qualitatives de l'étirement des chaînes sous écoulement. En effet, l'équation 5.63 s'écrit maintenant:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} Kg^\gamma = X_0(N) \left(\frac{N}{g} \right)^{1-\gamma} \quad (5.65)$$

Il s'ensuit que selon la valeur de l'exposant, on a:

$$X_V(N) = X_0(N) \quad (\gamma = 1) \quad (5.66)$$

$$X_V(N) > X_0(N) \quad (\gamma < 1) \quad (5.67)$$

Ainsi, la chaîne capte toujours le même nombre de chaînes du fondu si $\gamma = 1$ (enchevêtrements binaires), mais elle en capte de plus en plus au cours de l'élongation si $\gamma < 1$ (enchevêtrement total).

Prédictions selon le modèle

Cela a des conséquences sur le rythme d'élongation de la chaîne. Ecrivons en effet l'expression de Pincus (équation 5.62) pour $V = V_0$ (début d'élongation, $g = N$), et pour $V > V_0$:

$$\begin{cases} kT/aN^{1/2} &= KN^\gamma a\eta_P^{\text{rep}} V_0 \\ kT/ag^{1/2} &= (N/g) K g^\gamma a\eta_P^{\text{rep}} V \end{cases} \quad (5.68)$$

Formons le rapport de ces deux expressions:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{N}{g} \right)^{\gamma-1/2} \quad (5.69)$$

Ainsi, dans le modèle de l'enchevêtrement total ($\gamma = 1/2$), la vitesse pour laquelle les blobs comportent g monomères ne dépend pas de g et vaut V_0 ; autrement dit, pour $V = V_0$ a lieu une transition brusque d'étirement des chaînes depuis la conformation non déformée ($g = N$) à travers tout le régime d'étirement ($g < N$) jusqu'à l'entrée dans le régime marginal ($g = N_e$) qui met en oeuvre un autre mécanisme (paragraphe 5.3.2).

De manière plus générale, pour d'autres valeurs de l'exposant, la force exercée varie avec la vitesse selon l'expression suivante (équations 5.62 et 5.69):

$$F_V = \frac{kT}{ag^{1/2}} = \frac{kT}{aN^{1/2}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/(2\gamma-1)} \quad (5.70)$$

Si les chaînes greffées sont suffisamment peu nombreuses, leur effet est additif (équation 5.30) et la longueur d'extrapolation b du profil de vitesse (équation 5.9) est donnée par:

$$b = \frac{a^2 \eta_P V}{\sigma F_V} = \frac{a^2 \eta_P V}{\sigma} \frac{aN^{1/2}}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/(2\gamma-1)} \propto V^{2(\gamma-1)/(2\gamma-1)} \quad (5.71)$$

Cette expression montre qu'un comportement différent est prédit pour la longueur d'extrapolation b selon le modèle choisi (exposant γ , équation 5.64), dans le régime où la chaîne est étirée mais n'a pas encore atteint le régime marginal ($V_0 \leq V \leq V^*$).

Pour le modèle de l'enchevêtrement total, l'élongation et la force F_V correspondante ont une variation brusque en fonction de la vitesse (équations 5.69 et 5.70): le début de l'élongation et l'entrée dans le régime marginal ont lieu pour la même vitesse du fondu ($V_0 = V^*$). La longueur d'extrapolation (équation 5.71) décroît brusquement en $V = V_0 = V^*$ pour atteindre sa valeur du régime marginal (figure 5.22a).

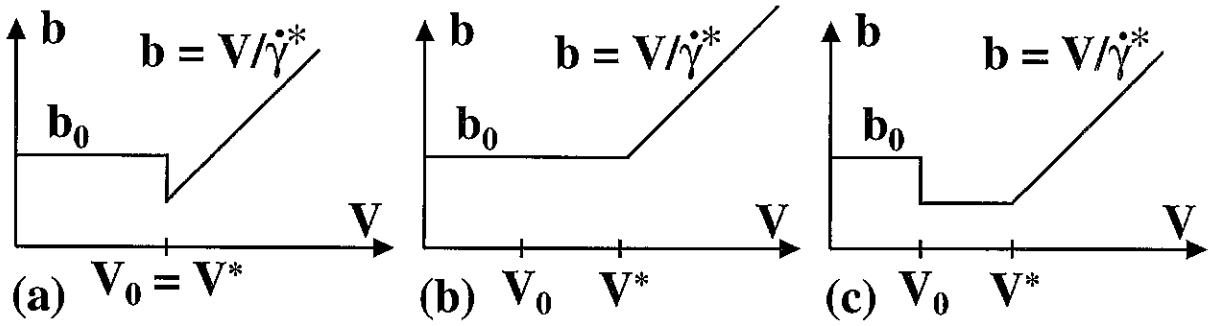


Figure 5.22: Prédictions de la variation de la longueur d'extrapolation en fonction de la vitesse du fondu à l'interface, selon le modèle choisi pour le captage: (a) modèle de l'enchevêtrement total, (b) enchevêtrements binaires (chaînes de longueur modérée, $N \leq N^*$), (c) enchevêtrements binaires (chaînes très longues, $N \geq N^*$). Les échelles sont logarithmiques.

Figure 5.22: Predicted variations of the extrapolation length as a function of the melt velocity at the surface, depending on the model selected for the trapping number: (a) total entanglement model, (b) binary entanglement model (chains of moderate length, $N \leq N^*$), (c) binary entanglement model (very long chains, $N \geq N^*$). Logarithmic scales.

Pour le modèle des enchevêtrements binaires ($\gamma = 1$ pour les masses modérées $N \leq N^*$), la longueur d'extrapolation b ne dépend pas de la vitesse dans le régime considéré (équation 5.61). Ainsi, la vitesse V_0 de début d'élongation est distincte de la vitesse V^* d'entrée dans le régime marginal, mais n'est pas observable macroscopiquement (figure 5.22b). Selon le modèle des enchevêtrements binaires, la longueur d'extrapolation est non décroissante en fonction de la vitesse: au plateau de basse vitesse ($b = b_0$) succède directement le régime marginal ($b \propto V$).

La description que nous venons de donner des prédictions du modèle des enchevêtrements binaires n'est en fait valable que pour des chaînes greffées de longueur modérée ($N \leq N^*$). En effet, pour des chaînes très longues ($N \geq N^*$), le captage ne varie plus linéairement ($\gamma = 1$) avec la longueur des chaînes (équation 5.39), mais proportionnellement à sa racine carrée ($\gamma = 1/2$, équation 5.40). Ainsi, dans ce cas des chaînes très longues, l'élongation a lieu brusquement pour $V = V_0$, puisque le captage est donné par:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) = \frac{N}{g} g^{1/2} \quad (g \geq N^*) \quad (5.72)$$

Mais elle cesse pour $g \simeq N^*$, puisque le captage devient alors indépendant de l'élongation (et donc de g):

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) = \frac{N}{g} \frac{g}{N_e} = \frac{N}{N_e} \quad (g \leq N^*) \quad (5.73)$$

Le comportement de la longueur d'extrapolation reflète ce changement de régime (figure 5.22c): celle-ci décroît brusquement pour $V = V_0$ lorsque la chaîne s'étire une première fois (on passe de $g = N$ à $g = N^*$), et atteint une nouvelle valeur plateau qui correspond à l'étirement progressif des chaînes (de $g = N^*$ à $g = N_e$) jusqu'au régime marginal ($b \propto V$).

Test des modèles

Les courbes expérimentales $b(V)$ obtenues par l'équipe du Collège de France (figure 5.12b) présentent toujours un plateau suivi d'un régime croissant, à peu près linéaire. A faible densité de greffage tout au moins (c'est notre hypothèse dans ce paragraphe 5.4.1), les figures 5.22a et 5.22c ne sont donc pas compatibles avec les résultats expérimentaux. Il n'est pas toujours aisé de déterminer si une situation expérimentale donnée correspond à un greffage faible ou à un greffage saturant (du fait de l'incertitude sur la densité de greffage de l'expérience et du fait du facteur multiplicatif non précisé dans le modèle pour le greffage saturant).

On peut cependant affirmer ce qui suit.

S'il s'avérait que certaines des expériences réalisées (qui fournissent des résultats du type de la figure 5.22b) correspondent au régime de faible densité de greffage (effet additif des chaînes greffées), alors le modèle de l'enchevêtrement total serait invalidé, puisqu'il prédit des variations semblables à la figure 5.22a.

De même, le modèle des enchevêtrements binaires ne peut être valide que si les chaînes utilisées sont de poids moléculaire inférieur au seuil N^ de ce modèle (équation 5.41), puisque les variations prédites sont celles de la figure 5.22c au-delà du seuil.*

A l'inverse, si toutes les expériences correspondent en fait au régime de greffage saturant, on ne peut rien conclure sur la validité des modèles, au vu des seuls raisonnements qui précèdent.

5.4.2 Elongation en greffage saturant

Nous nous intéressons maintenant au cas contraire du greffage saturant, qui a été défini au paragraphe 5.3.4 dans le cas de chaînes greffées non déformées (faible vitesse): lorsque les chaînes greffées sont peu nombreuses, leur effet est additif et le nombre total σ_P de chaînes P captées par la couche greffée est proportionnel à la densité de greffage ($\sigma_P = \sigma \cdot X \propto \sigma$, équation 5.29); lorsque la densité de greffage augmente au-delà d'une valeur seuil $\sigma \geq \sigma^*$ (équations 5.59 et 5.60), le nombre de chaînes captées prend la valeur maximale $\sigma_P = \sigma_{P\max}$ autorisée par les contraintes géométriques (figure 5.18).

Lorsque la vitesse est augmentée, les chaînes greffées se déforment (paragraphe 5.3.2). La contrainte géométrique d'accessibilité demeure inchangée, mais le captage X_V de chaque chaîne est modifié par rapport à sa valeur initiale X_0 du fait que la chaîne est maintenant constituée d'un chapelet de blobs (équation 5.63). A chaque vitesse V , on peut donc définir une densité de greffage seuil $\sigma^*(V)$ au-dessus de laquelle on est en régime saturant $\sigma_P = \sigma_{P\max}$. Elle est définie par:

$$\sigma^*(V) \cdot X_V \equiv \sigma_{P\max} \quad (5.74)$$

A faible vitesse, on a $X_V = X_0$, et l'on retrouve bien sûr la densité de greffage seuil calculée plus haut (équations 5.59 et 5.60).

Lorsque la vitesse augmente au-delà de V_0 (équations 5.55 et 5.56), les chaînes greffées sont étirées. Nous avons vu, au paragraphe précédent (équations 5.66 et 5.67), que le captage est non décroissant au cours de l'élongation:

$$X_V(N) \geq X_0(N) \quad (5.75)$$

La densité de greffage critique (équation 5.74) décroît donc lorsque la vitesse augmente (équation 5.75):

$$\sigma^*(V) \leq \sigma_0^* \quad (5.76)$$

En particulier, si la surface traitée est dans le régime saturant à basse vitesse ($\sigma \geq \sigma_0^*$, où σ_0^* dépend du modèle choisi pour le captage, voir les équations 5.59 et 5.60), alors l'étirement n'y change rien et le système demeure dans le régime saturant:

$$\sigma_P = \sigma_{P\max} \leq \sigma \cdot X_0 \leq \sigma \cdot X_V \quad (5.77)$$

Dans ce régime saturant, l'état du système peut alors être décrit sans avoir à expliciter le choix du modèle de captage. En effet, l'expression de la contrainte de cisaillement (équation 5.33) est fixée:

$$\tau = \frac{\sigma_{P\max}}{a^2} a \eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.78)$$

et la longueur d'extrapolation b_0 est donnée par l'équation 5.34. Cette contrainte est répartie entre les chaînes greffées; chacune d'elles subit en moyenne la force:

$$F_V^{\text{gr sat}} = \frac{\tau}{\sigma/a^2} = \frac{\sigma_{P\max}}{\sigma} a \eta_P^{\text{rep}} V \quad (5.79)$$

L'effet de cette force se fait sentir (début de l'étirement à la vitesse $V = V_0$) lorsqu'elle atteint $kT/aN^{1/2}$:

$$V_0^{\text{gr sat}} = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \cdot \sigma \frac{P^{1/2}}{N^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.80)$$

Puisque l'élongation ne change rien au captage global de la couche greffée (équation 5.77), l'expression de la contrainte τ (équation 5.78), de la longueur d'extrapolation (équation 5.34) et de la force F_V subie par chaque chaîne greffée (équation 5.79), sont inchangées au-delà de la vitesse V_0 . En particulier, le début du régime marginal, qui correspond à une force $F_V = kT/\Lambda_e$ par chaîne greffée, a lieu lorsque la vitesse atteint:

$$V_{\text{gr sat}}^* = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \cdot \sigma \frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.81)$$

Quant au régime marginal proprement dit, il est toujours caractérisé par une force constante $F_V = kT/\Lambda_e$ subie par chaque chaîne N ; le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est donc toujours donné par l'équation 5.21.

Ainsi, dans le régime de greffage saturant, les prédictions de comportement de la couche greffée sous cisaillement de fondu ne sont pas tributaires d'un modèle particulier de captage. Dans ce régime, les données expérimentales ne permettent donc en aucun cas d'effectuer un choix entre les modèles de captage.

5.4.3 Friction à basse vitesse I

Dans ce paragraphe, en nous restreignant aux basses vitesses (chaînes non déformées), nous considérons la friction de l'écoulement du fondu sur une seule chaîne greffée. Nous nous attacherons à comparer les prédictions obtenues dans le cas où l'interaction fait intervenir les enchevêtrements (et qui dépendent donc du modèle de captage), avec des faits établis depuis longtemps dans le cas non enchevêtré. Nous commençons par présenter une synthèse des résultats connus.

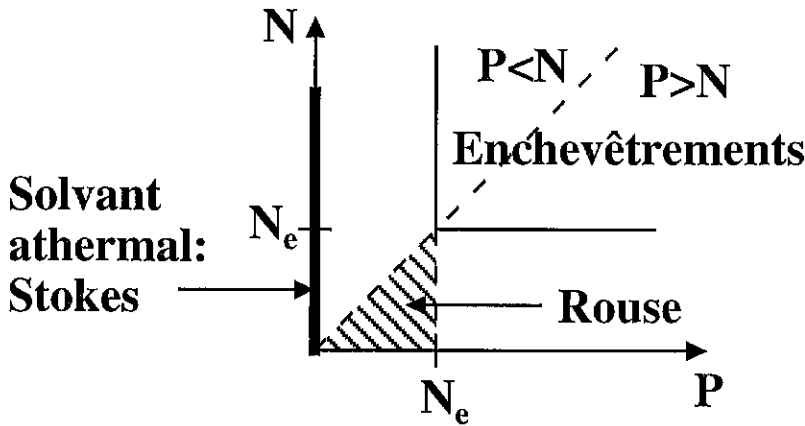


Figure 5.23: Ebauche des régimes de friction d'un fondu de chaînes P sur une chaîne N fixe, à basse vitesse. La friction de Stokes est connue pour une chaîne N en solvant athermal ($P = 1$). La friction est de type Rouse pour un fondu non-enchevêtré sur une chaîne plus courte (zone hachurée). L'explicitation du raccordement de ces deux régimes permet de poser des conditions sur l'expression de la friction dans les régimes enchevêtrés ($P \geq N_e$, $N \geq N_e$).

Figure 5.23: Outline of the low velocity friction regimes of a fixed N chain in a melt of P chains. Friction is known to be of Stokes' type for a chain in athermal solvent ($P = 1$). Friction is of Rouse type for a non-entangled melt and a short grafted chain (hatched region). Clarifying the transition between these two regimes yields conditions on the friction in the entangled regimes ($P \geq N_e$, $N \geq N_e$).

Résumé des résultats connus

Les résultats connus sur la friction d'un fondu de chaînes P sur une chaîne fixe N à basse vitesse sont schématisés sur la figure 5.23.

Un premier résultat concerne la friction d'une chaîne dans un solvant athermal. Cette situation correspond à la limite où le fondu est constitué d'oligomères ($P \rightarrow 1$, voir paragraphe 3.1.5 et équation 3.77). La friction est alors de type *Stokes*: la chaîne fixe a un comportement de *sphère dure* dans un fluide visqueux (paragraphe 3.3.1). La force de friction (équation 3.157) est donnée par:

$$F_V = N^{3/5} \zeta_0 V \quad (P = 1) \quad (5.82)$$

Cette situation correspond, sur la figure 5.23, à l'axe des ordonnées ($P = 1$).

Une autre situation connue est la friction de type *Rouse*, valable au moins dans la zone hachurée de la figure 5.23, c'est-à-dire pour $N \leq P \leq N_e$. Dans ce cas, la friction est donnée par:

$$F_V = N \zeta_0 V \quad (N \leq P \leq N_e) \quad (5.83)$$

En effet, cette expression est établie (équation 3.163) pour une chaîne N de même longueur que le fondu ($N = P$). Dans ce cas $N = P$, la friction sur chaque portion de la chaîne comportant g monomères (figure 5.24), est égale à $F_V(g) = (g/N) F_V(N = P)$. La friction sur une chaîne de g monomères ($g < P$), égale à $F_V(g)$, vaut donc $g \zeta_0 V$, ce qui prouve que l'expression 5.83, établie d'abord pour $N = P$ (équation 3.163), est bien valable pour $N \leq P$, comme annoncé.

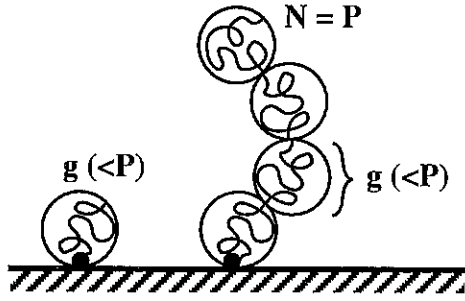


Figure 5.24: Friction de Rouse. La friction sur une chaîne de taille g inférieure à celle des chaînes du fondu ($g < P$) est la même que la friction sur une portion g d'une chaîne N de même taille que celles du fondu ($g < N = P$).

Figure 5.24: Rouse friction. The friction acting on a chain of length g smaller than that of the melt chains ($g < P$) is the same as the friction acting on a strand g from a chain N whose size is that of the melt chains ($g < N = P$).

Les résultats concernant le régime de friction avec enchevêtrements ($P \geq N_e$, $N \geq N_e$, voir figure 5.23) dépendent du modèle de captage choisi (équations 5.37, 5.39 et 5.40). La force de friction (paragraphe 5.3.1, équations 5.13 et 5.14) s'écrit donc:

$$F_V^{\text{tot}} = F_V^{\text{bin}, N \geq N^*} = N^{1/2} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (5.84)$$

$$F_V^{\text{bin}, N \leq N^*} = \frac{N}{N_e} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{N P^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (5.85)$$

Friction sans enchevêtrements: de Rouse à Stokes

Afin d'obtenir des conditions sur la forme de la friction avec enchevêtrements, susceptibles de conduire à un choix entre les modèles de captage, étudions comment s'effectue la transition entre les deux régimes non-enchevêtrés connus, celui de Stokes (équation 5.82) et celui de Rouse (équation 5.83).

Dans le régime de Rouse (équation 5.83), la friction est similaire à une friction solide: chaque monomère de la chaîne fixe N subit une friction $\zeta_0 V$. Cela suppose un champ de vitesse essentiellement uniforme dans la région de la chaîne N . La friction de Stokes, au contraire (équation 5.82), résulte largement des interactions hydrodynamiques: la force subie par le fluide de la part d'un monomère modifie sa vitesse au voisinage des autres monomères, et donc la friction associée. La friction totale est donc notablement diminuée en présence de ces interactions ($N^{3/5} \zeta_0 V < N \zeta_0 V$).

Nous nous proposons ici de décrire l'établissement des interactions hydrodynamiques, pour une chaîne N donnée, lorsque la longueur P des molécules du fondu passe de $P = N$ (Rouse) à $P = 1$ (Stokes, solvant athermal). La friction de Stokes (équation 5.82) correspond à une friction de sphère dure: le champ de vitesse est sensiblement modifié à l'intérieur du volume de la chaîne (figure 5.25b). Au contraire, le champ de vitesse est peu modifié par la chaîne dans le régime de Rouse (figure 5.25a).

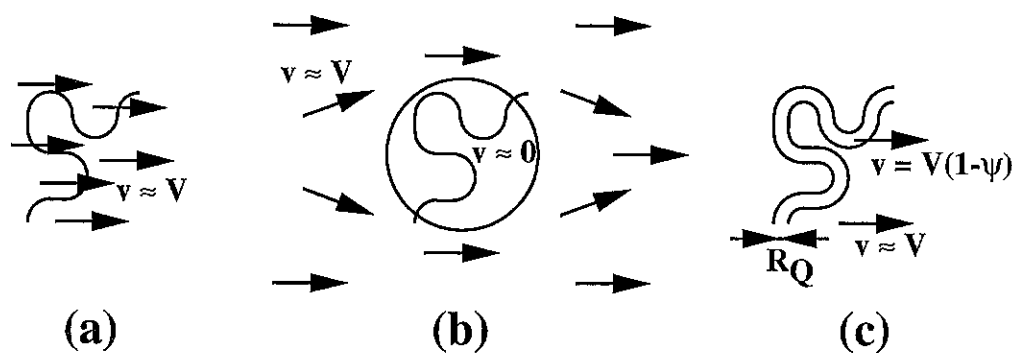


Figure 5.25: Friction sans enchevêtrements: de Rouse à Stokes. (a) Friction de Rouse: la vitesse v dans le volume de la chaîne est peu modifiée par rapport à sa valeur V à l'infini. (b) Friction de Stokes: la vitesse v dans le volume de la chaîne est modifiée d'un facteur d'ordre unité par rapport à sa valeur V à l'infini. (c) Situation intermédiaire: la vitesse est diminuée d'un facteur ψ dans un voisinage de la chaîne.

Figure 5.25: Friction without entanglements: from Rouse to Stokes. (a) Rouse friction: the velocity v in the chain volume is almost unaltered with respect to its value V at infinity. (b) Stokes friction: the velocity v in the chain volume is modified by a factor of order unity with respect to its value at infinity. (c) Intermediate situation: the velocity is decreased by a factor ψ in the vicinity of the chain.

Afin de modéliser l'écart au régime de Rouse, nous considérons, dans les régimes intermédiaires, que l'écoulement est légèrement modifié dans un voisinage de la chaîne en forme de "tube" (figure 5.25c), dont l'épaisseur est une sorte d'épaisseur hydrodynamique; nous en précisons plus loin la valeur. Nous considérons seulement la composante de la vitesse dirigée selon l'écoulement:

$$v = \begin{cases} V \cdot (1 - \psi) & \text{à l'intérieur du tube;} \\ V & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (5.86)$$

Cette approche perturbative n'est évidemment pleinement justifiée que pour des valeurs de ψ très inférieures à l'unité; elle va cependant nous permettre de préciser la limite du régime de Stokes (ψ de l'ordre de l'unité). L'extension de la région où le champ de vitesse est perturbé (tube de diamètre R_Q , voir figure 5.25c) et le degré ψ de perturbation résultent d'un équilibre entre deux effets:

- La vitesse atténuée du fluide dans le voisinage de la chaîne donne lieu à une friction moindre sur celle-ci et corrélativement à une dissipation moindre.
- La modification locale de la vitesse du fluide correspond à des gradients de vitesse qui occasionnent une dissipation visqueuse.

Si l'on suppose connue l'extension R_Q de la région perturbée autour de la chaîne, alors le degré de perturbation ψ résulte de la minimisation de la dissipation totale correspondant à ces deux effets. Notons Q le nombre de monomères de la chaîne N correspondant à un blob de taille R_Q (voir équations 3.105 et 3.106):

$$R_Q = \begin{cases} aQ^{1/2} & (Q \leq P^2) \\ aQ^{3/5}P^{-1/5} & (Q \geq P^2) \end{cases} \quad (5.87)$$

La dissipation au contact de la chaîne s'écrit:

$$T\dot{S}_{\text{ch}}(\psi) = \frac{N}{Q} \cdot (Q\zeta_0) \cdot [V(1 - \psi)]^2 \quad (5.88)$$

Le facteur $Q\zeta_0$ est le coefficient de friction de Rouse du blob de Q monomères (équation 5.83). Quant à la dissipation visqueuse, elle est localement égale au produit $\eta_P \dot{\gamma}^2$ de la viscosité et du carré du taux de cisaillement. Puisque la vitesse locale varie de $v \simeq V(1 - \psi)$ dans le tube à $v \simeq V$ hors du tube, le taux de cisaillement est de l'ordre de:

$$\dot{\gamma} \simeq \frac{|V - V(1 - \psi)|}{R_Q} \simeq \frac{\psi V}{R_Q} \quad (5.89)$$

dans un volume de l'ordre de celui du tube ⁹. La dissipation visqueuse s'écrit donc:

$$T\dot{S}_{\text{visq}}(\psi) = \frac{N}{Q} R_Q^3 \cdot (\eta_P \dot{\gamma}^2) \simeq \frac{N}{Q} R_Q \eta_P \psi^2 V^2 \quad (5.90)$$

La dissipation totale $T\dot{S}_{\text{tot}} = T\dot{S}_{\text{ch}} + T\dot{S}_{\text{visq}}$ est proportionnelle, pour de petites valeurs de ψ , à $-2\psi Q\zeta_0 + \psi^2(\eta_P R_Q + Q\zeta_0)$. La valeur minimale de la dissipation totale est donc obtenue pour:

$$\psi \simeq \frac{Q\zeta_0}{\eta_P R_Q} \quad (Q\zeta_0 < \eta_P R_Q) \quad (5.91)$$

La condition indiquée ($Q\zeta_0 < \eta_P R_Q$) garantit que la minimisation conduit à une valeur de ψ inférieure à l'unité. D'après l'expression de R_Q (équation 5.87), la valeur de la perturbation ψ est plus grande à grande échelle, c'est-à-dire pour $Q \simeq N$ et $R_Q \simeq R_N$. Ainsi, même si de courtes portions de la chaîne perturbent éventuellement assez peu l'écoulement, la chaîne entière le perturbe proportionnellement davantage. La valeur de ψ que l'on doit considérer pour la chaîne est donc la valeur maximale (à l'échelle de la chaîne elle-même):

$$\psi \simeq \frac{N\zeta_0}{\eta_P R_N} \quad (5.92)$$

où le rayon de giration R_N de la chaîne a été précisé au chapitre 3 (équations 3.105 et 3.106):

$$R_N = \begin{cases} aN^{1/2} & (N \leq P^2) \\ aN^{3/5}P^{-1/5} & (N \geq P^2) \end{cases} \quad (5.93)$$

La perturbation devient donc importante dès lors que:

$$N\zeta_0 \simeq \eta_P R_N \quad (5.94)$$

L'expression 5.94 ci-dessus est donc le critère de sortie du régime Rouse (perturbation faible du champ de vitesse par la chaîne fixe) et d'entrée dans le régime de Stokes (perturbation relative ψ de l'ordre de l'unité).

Compte tenu de l'expression de la viscosité du fondu non-enchevêtré $\eta_P = P\zeta_0/a$ (équation 3.169), et du rayon de giration (équation 5.94 ci-dessus), le critère correspond à la condition:

$$N \simeq P^2 \quad (5.95)$$

⁹On n'a pris en compte ici qu'une seule composante de la vitesse, mais l'ordre de grandeur est respecté.

La friction est donc de type Rouse dans un régime plus étendu qu'indiqué pour commencer (équation 5.83):

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.96)$$

La friction est de type Stokes (analogue à celle d'une sphère dure, à un coefficient numérique près), dans l'autre régime, qui prolonge le résultat en solvant athermal ($P = 1$, équation 5.82):

$$F_V \simeq R_N \eta_P V \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 V \quad (N^{1/2} \geq P \leq N_e) \quad (5.97)$$

Ces deux résultats 5.96 et 5.97 ont été obtenus par Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102] par une simple comparaison des constantes de diffusion $\Lambda = kT/\zeta$ (où le coefficient de friction ζ est défini par $F_V \equiv \zeta V$): la chaîne dispose *a priori* de deux mécanismes de diffusion, la translation avec friction de Rouse ou la friction de sphère dure (Stokes). Le domaine de prédominance de chacun est celui où la diffusion correspondante est la plus rapide.

La transition entre ces deux régimes, pour $N \simeq P^2$, semble correspondre à la transition entre le régime idéal et le régime gonflé de la chaîne (équation 5.93). Comme le font remarquer ces auteurs [102], cette coïncidence ne doit pas faire oublier que les préfacteurs numériques ont été omis de toutes les considérations qui précèdent, et qu'il serait donc hasardeux de conclure à une véritable coïncidence de ces deux transitions, statique et dynamique, sans un test expérimental précis.

Les auteurs de l'article cité [102] étudient également la friction dans le régime enchevêtré. Nous analysons plus loin leur approche (paragraphe 5.7.1). Nous examinons pour l'instant quel choix de modèle de captage résulte des expressions 5.96 et 5.97 ci-dessus.

Friction avec enchevêtrements: choix d'un modèle

Considérons maintenant la friction du fondu P sur la chaîne fixe N , dans le cas enchevêtré: toutes les chaînes en présence ont un poids moléculaire supérieur à la masse d'enchevêtrement ($N \geq N_e$ et $P \geq N_e$).

De même que précédemment, nous disposons d'une expression pour la friction dans la cas où la chaîne greffée est la plus courte ($P \geq N$), qui dépend du modèle de captage adopté (équations 5.84 et 5.85). Nous pouvons estimer de la même manière la limite du régime où les interactions hydrodynamiques sont négligeables: nous considérons que le champ de vitesse est perturbé d'un facteur ψ (équation 5.86) à l'intérieur d'un tube d'extension R_Q autour de la chaîne N ; ce tube est constitué de blobs de Q monomères (équation 5.87). En écrivant la dissipation le long de la chaîne et la dissipation visqueuse associée à la perturbation du champ de vitesse, on obtient la valeur relative ψ de la perturbation. Dans l'expression de ψ (équation 5.91), au lieu de $Q\zeta_0$ (coefficient de friction de Rouse), on a $X(Q) \cdot a\eta_P^{\text{rep}}$ (coefficient de friction avec enchevêtrements). Cette différence provient de l'expression de la friction le long de la chaîne: la friction locale sur un blob Q de taille R_Q n'est plus de type Rouse (équation 5.96), mais de type enchevêtré, selon l'un des modèles de captage (équations 5.84 ou 5.85). On obtient:

$$\psi = \frac{X(Q) \cdot a\eta_P^{\text{rep}}}{\eta_P R_Q} \quad (5.98)$$

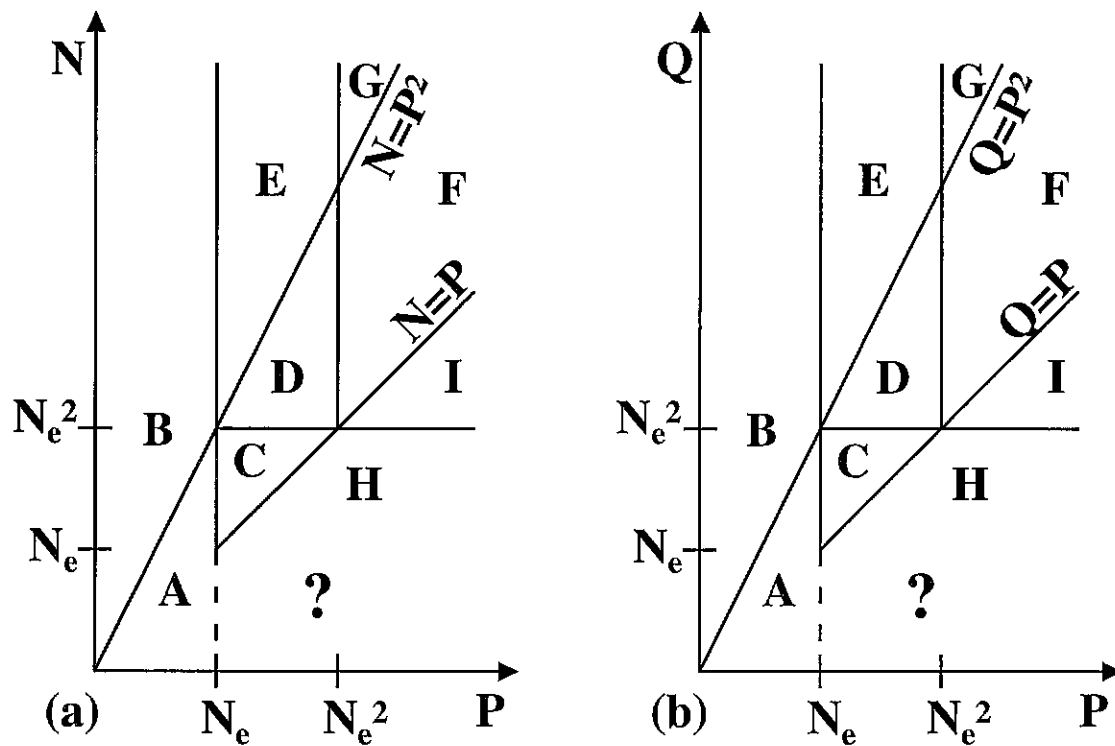


Figure 5.26: (a) Friction d'un fondu P sur une chaîne N . (b) Friction d'un fondu P sur un blob Q . Les régimes A (friction de Rouse) et B (friction de Stokes) sont connus. La transition vers les régimes A et B impose des conditions sur la forme de la friction dans les situations correspondant aux régimes C à I .

Figure 5.26: (a) Friction of a melt P on a chain N . (b) Friction of a melt P on a blob Q . Regimes A (Rouse friction) and B (Stokes friction) are known. The crossover towards regimes A and B enforces conditions on the expression of friction in the situations corresponding to regimes C to I .

où le captage du blob Q est donné par:

$$X^{\text{tot}}(Q) = \begin{cases} Q^{1/2} & H, I \\ \frac{Q}{P^{1/2}} & C, D, E, F, G \end{cases} \quad (5.99)$$

$$X^{\text{bin}}(Q) = \begin{cases} \frac{Q}{N_e} & C, D, E, H \\ Q^{1/2} & I \\ \frac{Q}{P^{1/2}} & F, G \end{cases} \quad (5.100)$$

Les lettres renvoient aux régions de la figure 5.26 (ordonnée Q). Par comparaison avec l'expression de R_Q (équation 5.87), on constate que la perturbation ψ (équation 5.98) est une fonction croissante de Q dans tous les cas: comme dans le cas non-enchevêtré, l'écoulement est davantage perturbé aux grandes échelles. Pour déterminer la pertinence des interactions hydrodynamiques, il faut donc étudier ψ pour $Q = N$ et $R_Q = R_N$. Dans ce qui suit, pour simplifier, nous faisons dans un premier temps l'identification $\eta_P^{\text{rep}} = \eta_P$ de la viscosité issue des modèles simples de reptation et de la viscosité réelle, et nous notons cette quantité η_P^* .

Traisons tout d'abord le cas du modèle de l'enchevêtrement total. La perturbation ψ^{tot} (équations 5.98 et 5.99) est partout supérieure à l'unité, avec égalité dans les régions H et I de la figure 5.26 ($N \leq P$). Les interactions hydrodynamiques sont donc pertinentes, et la friction est de type Stokes:

$$F_V = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N \leq P^2 : C, D, F, H, I) \quad (5.101)$$

Cette expression correspond donc à toutes les régions du régime enchevêtré (figure 5.26, ordonnée N) où la chaîne N est gaussienne. Notons que dans ce cas du modèle de l'enchevêtrement total, la friction locale a déjà la forme d'une friction de Stokes, du moins si l'on fait l'identification des viscosités. C'est ce qui explique qu'on obtienne toujours une friction de Stokes.

L'expression ci-dessus (équation 5.101) de la friction dans le modèle de l'enchevêtrement total est incompatible avec celle de la friction dans le régime non-enchevêtré (équation 5.96). En effet, pour $P = N_e$ (dans la gamme $N_e \leq N \leq N_e^2$), on a:

$$\begin{cases} \frac{F_V^{\text{tot}}}{\zeta_0 V} = N^{1/2} N_e \\ \frac{F_V^{\text{non-ench}}}{\zeta_0 V} = N \end{cases} \quad (P = N_e) \quad (5.102)$$

La valeur de ces deux expressions diffère pour $N_e \leq N < N_e^2$.

Ainsi, le modèle de l'enchevêtrement total est incompatible avec les résultats connus concernant la friction dans le régime non-enchevêtré: il doit être abandonné.

Etudions maintenant la friction dans le cadre du modèle des enchevêtrements binaires et voyons s'il est compatible avec les résultats du régime non-enchevêtré (équations 5.96 et 5.97). La perturbation ψ^{bin} du champ de vitesse vaut:

$$\psi^{\text{bin}} = \begin{cases} \geq 1 & D, E, F, G, I \\ \frac{Q^{1/2}}{N_e} < 1 & C, H \end{cases} \quad (5.103)$$

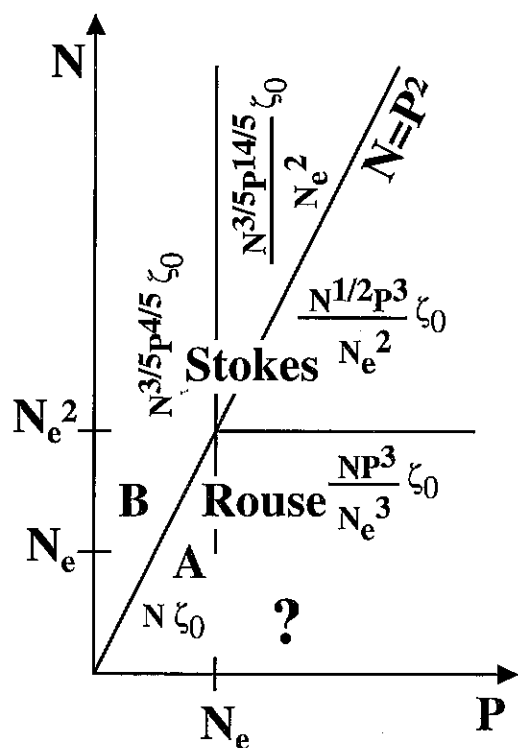


Figure 5.27: Friction d'un fondu P sur une chaîne N . Les régimes A et B (non-enchevêtrés) sont connus. Les expressions indiquées pour les régimes enchevêtrés sont celles du modèle des enchevêtrements binaires. On n'a pas pris en compte la différence entre la viscosité réelle et la viscosité calculée dans les modèles simples de reptation.

Figure 5.27: Friction of a melt P on a chain N . The unentangled regimes A and B are known. The expressions indicated for the entangled regimes are those provided by the binary entanglement model. The distinction between the real viscosity and the viscosity resulting from reptation models was not taken into account.

On en déduit donc que les interactions hydrodynamiques sont importantes pour $N \geq N_e^2$, et que la friction correspondante est de type Stokes:

$$F_{V\text{E,G}}^{\text{bin}} = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{3/5} P^{14/5}}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N_e \leq P \leq N^{1/2}) \quad (5.104)$$

$$F_{V\text{D,F,I}}^{\text{bin}} = R_N \eta_P^* V = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \zeta_0 V \quad (N_e^2 \leq N \leq P^2) \quad (5.105)$$

Pour $N \leq N_e^2$, les interactions hydrodynamiques sont négligeables et la friction est celle directement issue du modèle (équation 5.85):

$$F_{V\text{C,H}}^{\text{bin}} = \frac{N}{N_e} a \eta_P^{\text{rep}} V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (N \leq N_e^2, P \geq N_e) \quad (5.106)$$

Les trois expressions ci-dessus ont des valeurs qui coïncident, entre elles et avec les formules 5.96 et 5.97, sur la frontière de leurs domaines respectifs (figure 5.26 et 5.27).

Ainsi, le modèle des enchevêtrements binaires mène à des prédictions qui sont cohérentes avec les résultats connus dans le régime non-enchevêtré.

Les résultats 5.104, 5.105 et 5.106 ci-dessus constituent nos prédictions de la friction dans le régime enchevêtré ¹⁰. Notons que le cas d'une chaîne greffée très courte ($N \leq N_e$) dans un fondu enchevêtré ($P \geq N_e$) constitue une situation que le présent modèle ne traite pas.

Dans notre discussion, nous sommes partis de deux modèles de captage, celui de l'enchevêtrement total et celui des enchevêtrements binaires. Il en existerait bien d'autres. Un tel modèle de captage doit au moins être compatible avec les résultats connus pour la friction sans enchevêtrements. Par un raisonnement analogue à celui présenté dans les pages qui précèdent, on montrerait qu'un modèle de captage admissible conduit nécessairement à une force de friction de la forme suivante:

$$F_V = N \left(\frac{P}{N_e} \right)^x \zeta_0 V \quad (N_e \leq N \leq N_e^2, P \geq N_e, P \approx N_e) \quad (5.107)$$

En prenant $x = 3$, on retrouve la formule 5.106 du modèle des enchevêtrements binaires. L'expression ci-dessus doit au moins être valable pour P pas trop grand devant N_e . Nous verrons plus loin un exemple de modèle dans lequel une expression différente se substitue à celle-ci au-delà d'une certaine valeur de P .

Nous considérons pour l'instant exclusivement le modèle des enchevêtrements binaires.

Remarque sur l'hypothèse de continuité

Dans les pages qui précèdent, nous avons fait l'hypothèse que la friction du fondu sur une chaîne greffée varie continûment lorsque l'on passe d'un fondu enchevêtré ($P \leq N_e$)

¹⁰Nous évoquerons cependant plus loin (paragraphe 5.5.5) un régime où le mécanisme de relaxation dominant est le réarrangement de la chaîne N . Il se situe au voisinage de la ligne $N = N_e$.

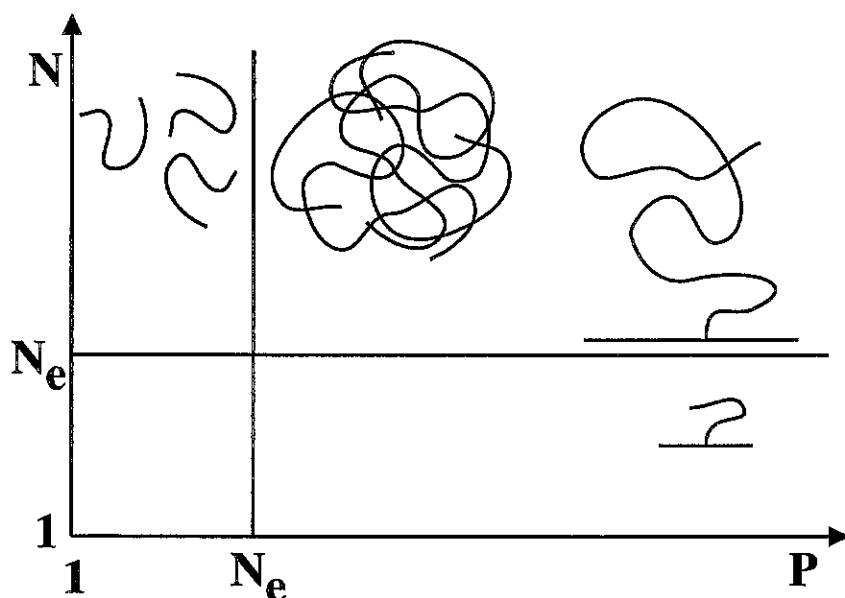


Figure 5.28: Justification de l'hypothèse de continuité entre l'expression de la friction avec enchevêtrements et de la friction sans enchevêtrements. De part et d'autre de la ligne (horizontale) $N = N_e$, la relaxation des chaînes greffées peut varier très rapidement (relaxation exponentielle des polymères branchés ou greffés). De part et d'autre de la ligne (verticale) $P = N_e$, en revanche, on passe d'un fondu désenchevêtré à un fondu enchevêtré, et de même que la viscosité varie continûment lors de cette transition, on devrait avoir continuité de la friction sur une chaîne greffée.

Figure 5.28: Justification for the continuity assumption between entangled and disentangled friction. Across the (horizontal) $N = N_e$ line, the relaxation of grafted chains may vary significantly (exponential relaxation of branched, or grafted polymers). Across the (vertical) $P = N_e$ line, however, we go from a disentangled melt to an entangled melt. Hence, just as viscosity varies continuously at this threshold, we expect continuity of the friction on a grafted chain.

à un fondu enchevêtré ($P \geq N_e$). Cette hypothèse peut se justifier de la manière suivante (figure 5.28).

Si l'on passait d'une chaîne greffée courte ($N \leq N_e$) à une chaîne greffée enchevêtrée ($N \geq N_e$), on pourrait s'attendre à une variation brusque de la force de friction, puisque la relaxation d'une chaîne branchée enchevêtrée est exponentiellement longue (comme celle d'un polymère branché, voir le paragraphe 3.4.5).

Mais ici, on passe d'un fondu non-enchevêtré ($P \leq N_e$) à un fondu enchevêtré ($P \geq N_e$). De même que la viscosité du fondu varie continûment lors de cette transition (voir la figure 2.7), de même la friction du fondu sur une chaîne greffée devrait être continue pour $P = N_e$.

Effet de la viscosité

Si l'on tient compte de la différence entre la viscosité η_P^{rep} des modèles simples de reptation (équation 3.219) qui intervient dans la force de friction (équation 5.13) et la viscosité réelle η_P du fondu enchevêtré, alors l'expression de la perturbation ψ (équation 5.98) doit être modifiée par rapport à l'équation 5.103 (dans laquelle nous avons fait l'assimilation $\eta_P = \eta_P^{\text{rep}}$). On montre que la conséquence en est un déplacement de la frontière entre le régime Rouse enchevêtré et le régime de Stokes (figure 5.29). Elle a désormais lieu pour:

$$N = N_e^2 \left(\frac{P}{N_e} \right)^{2\beta} \quad (5.108)$$

où $\beta \approx 0,3$ désigne l'écart d'exposant entre la viscosité réelle $\eta_P \propto P^{3+\beta}$ et la viscosité calculée $\eta_P^{\text{rep}} \propto P^3$ (paragraphe 3.4.4). *Notons cependant que cette correction est à considérer avec précaution: certes le calcul de la force de friction (équation 5.13) fait intervenir η_P^{rep} , mais le mécanisme présenté (paragraphe 5.3.1) est le même que pour le calcul de la viscosité (paragraphe 3.4.4) qui conduit à l'expression inexacte η_P^{rep} ; il se peut donc que la prise en compte d'un mécanisme plus réaliste pour la viscosité corrige du même coup la force de friction f_V d'un même facteur. Le coefficient ψ calculé ci-dessus (équation 5.98) serait alors rigoureusement égal à son expression simplifiée (équation 5.103). La transition entre le régime de Rouse et le régime de Stokes (équation 5.108 ci-dessus) aurait alors lieu rigoureusement pour $N = N_e^2$.*

5.4.4 Choix du modèle des enchevêtrements binaires

Nous avons présenté, dans les paragraphes ci-dessus, des arguments qui écartent le modèle de l'enchevêtrement total, et qui sont compatibles avec l'autre modèle de captage que nous avons introduit, celui des *enchevêtrements binaires*.

Dans la suite de cette section, nous nous plaçons dans le cadre de ce modèle des enchevêtrements binaires et nous précisons comment évaluer le captage global de la couche greffée dans diverses situations (paragraphe 5.4.5), afin de justifier plus rigoureusement certaines expressions obtenues dans les sections précédentes. Nous calculons également le poids moléculaire critique réel correspondant au seuil (équation 5.41) du modèle binaire, pour quelques polymères usuels (paragraphe 5.4.6). Ce poids moléculaire critique s'avère très élevé: nous montrons enfin (paragraphe 5.4.7) qu'au prix d'un traitement de surface

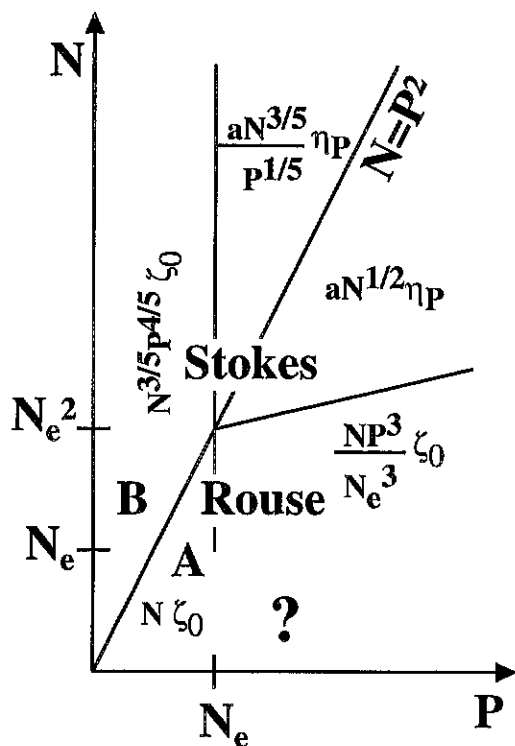


Figure 5.29: Friction d'un fondu P sur une chaîne N . Les régimes A et B (non-enchevêtrés) sont connus. Les expressions indiquées pour les régimes enchevêtrés sont celles du modèle des enchevêtrements binaires. On a distingué la viscosité réelle et la viscosité calculée dans les modèles de reptation.

Figure 5.29: Friction of a melt P on a chain N . The unentangled regimes A and B are known. The expressions indicated for the entangled regimes are those provided by the binary entanglement model. The distinction between the real viscosity and the viscosity resulting from reptation models was taken into account.

plus délicat encore (greffage de polymères en étoiles), il serait possible de tester la présence du seuil prédit par le modèle (accessible avec des étoiles).

5.4.5 Calcul du captage de la couche greffée

Nous avons déjà abordé le captage dans plusieurs situations. Au paragraphe 5.3.5, nous avons présenté le captage d'une chaîne non déformée ($V \leq V_0$), dans une interprétation globale et dans une vision locale. Les résultats du captage ont été ensuite présentés, sur la base d'une interprétation globale, dans diverses situations:

- pour des chaînes de longueurs différentes à basse vitesse ($P \neq N$, équations 5.49 et 5.50);
- pour des chaînes étirées, à haute vitesse (paragraphe 5.4.1);
- pour le greffage saturant à basse vitesse (équations 5.59 et 5.60) et à haute vitesse (équations 5.80 et 5.81).

Or, les enchevêtrements sont de nature locale; il est donc nécessaire de prouver que les mêmes résultats s'obtiennent à l'aide de l'approche locale. C'est l'objet de ce paragraphe 5.4.5. Nous commençons par le cas d'une chaîne unique N , étirée par l'écoulement du fondu P (cas général $P \neq N$). Ce cas inclut comme limite celui de la chaîne non-étirée.

Captage d'une chaîne étirée

Nous considérons que la chaîne N est étirée en un chapelet de blobs de taille Λ comportant g monomères. Au paragraphe 5.4.1, nous avons utilisé (équation 5.63) une relation exprimant le captage de la chaîne comme la somme du captage de chacun des blobs:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (5.109)$$

Nous justifions maintenant cette relation.

Considérons tout d'abord une situation où les chaînes P du fondu sont plus petites que les blobs de la chaîne étirée ($R_P \leq \Lambda$). On peut décomposer les blobs Λ en sous-blobs de taille R_P (figure 5.30). Puisque ces sous-blobs ne se superposent pas, en général, leur captage est indépendant et le captage total s'écrit:

$$X_V(N) = \frac{N}{P} X_0(P) \quad (R_P \leq \Lambda) \quad (5.110)$$

D'après l'équation 5.50 appliquée à $g \geq P$:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} \frac{g}{P} X_0(P) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (R_P \leq \Lambda) \quad (5.111)$$

ce qui démontre l'égalité 5.109 dans ce cas.

Dans le cas contraire où les chaînes P sont plus grandes que les blobs de la chaîne étirée ($R_P \geq \Lambda$), on peut décomposer la chaîne P en blobs de taille Λ (figure 5.31).

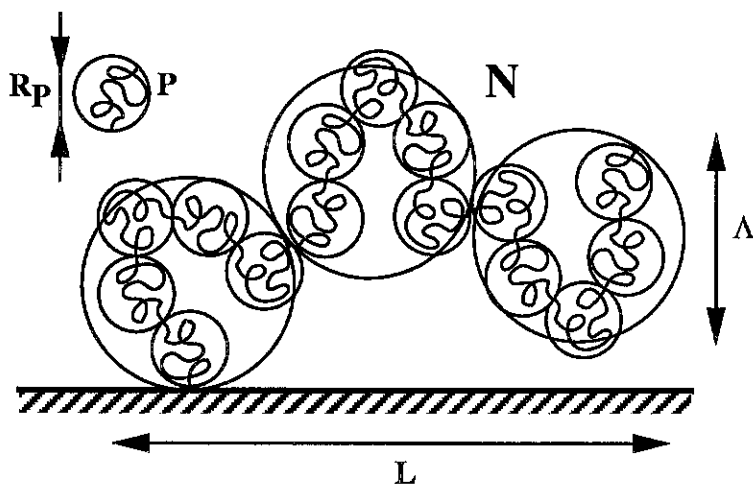


Figure 5.30: Longue chaîne greffée faiblement étirée: les blobs sont plus étendus que les molécules du fondu ($\Lambda \geq R_P$). Le captage de chaque sous-blob R_P de la chaîne greffée est indépendant.

Figure 5.30: Long, weakly stretched, grafted chain: blobs are larger than the melt molecules ($\Lambda \geq R_P$). Each sub-blobs R_P of the grafted chain traps melt chains independently of one another.

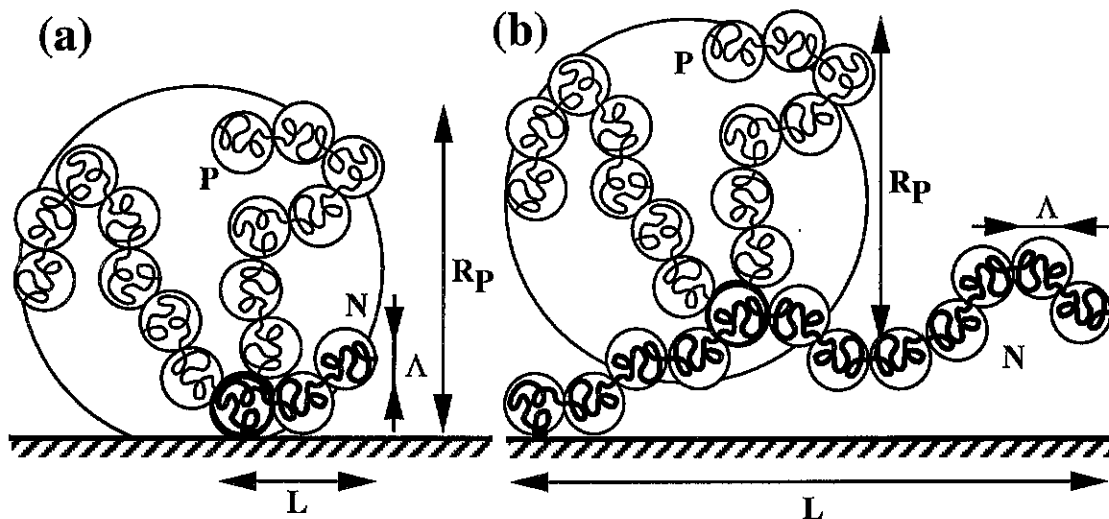


Figure 5.31: Chaîne greffée dont les blobs sont plus petits que les molécules du fondu ($\Lambda \leq R_P$). Pour évaluer la probabilité de capture d'une chaîne P donnée, on compte le nombre de blobs de la chaîne greffée qui coïncident avec l'un de ses sous-blobs de taille Λ . Deux cas d'étirement L de la chaîne greffée sont représentés: (a) faible étirement $L \leq R_P$; (b) étirement fort $L \geq R_P$.

Figure 5.31: Grafted chain whose blobs are smaller than the melt molecules ($\Lambda \leq R_P$). To work out the probability that a given P chain is captured, the number of blobs of the grafted chain that coincide with a Λ -sized sub-blob of the P chain is evaluated. Two stretching regimes of the grafted chain are represented: (a) weak stretching $L \leq R_P$; (b) strong stretching $L \geq R_P$.

Il existe deux types de situations, selon que la longueur L de la chaîne étirée est plus courte (figure 5.31a) ou plus longue (figure 5.31b) que l'extension R_P des chaînes P . Afin d'évaluer le captage, comptons le nombre moyen de blobs Λ d'une chaîne P qui coïncident avec l'un de ceux de la chaîne N . Le nombre de blobs de la chaîne N présents dans le volume de la chaîne P considérée est L/Λ dans le cas de la figure 5.31a, et R_P/Λ dans le cas de la figure 5.31b. En tout état de cause, il est au plus égal à R_P/Λ . Chacun de ces blobs peut coïncider avec un blob de la chaîne P . La probabilité est égale à la fraction volumique qu'occupent les blobs (de taille Λ) de la chaîne P dans son propre volume R_P^3 , soit: $(P/g)\Lambda^3/R_P^3$. Au total, le nombre moyen de blobs coïncidents, entre la chaîne N et la chaîne P est:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} \leq \frac{R_P}{\Lambda} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} = 1 \quad (5.112)$$

Ainsi, les chaînes P ne passent en général pas dans plus d'un blob de la chaîne N . *A fortiori*, elles ne sont pas captées par plus d'un blob. Puisque les chaînes captées par deux blobs différents sont en général distinctes, leur captage est additif et l'on obtient:

$$X_V(N) = \frac{N}{g} X_0(g) \quad (R_P \geq \Lambda) \quad (5.113)$$

L'égalité 5.109 est donc démontrée dans ce cas.

Les deux résultats 5.111 et 5.113 recouvrent bien toutes les situations de chaînes greffées indépendantes (faible densité de greffage). En effet, pour une chaîne greffée dans un fondu de chaînes plus longues ($P \geq N$), la taille des molécules du fondu est supérieure à celle des blobs de la chaîne greffée ($R_P \geq \Lambda$, équation 5.113), que la chaîne soit étirée ou non. Pour une chaîne greffée dans un fondu plus court ($P \leq N$), les blobs sont plus étendus que les chaînes du fondu ($\Lambda \geq R_P$) à vitesse faible et à faible élongation (équation 5.111). A plus forte élongation, les blobs deviennent plus petits, et l'on est dans le cas de l'équation 5.113.

Dans tous les cas, l'équation 5.109 s'applique donc, avec:

$$X_0(g) = \min \left\{ g^{1/2}, \frac{g}{N_e} \right\} \quad (5.114)$$

(équations 5.39 et 5.40).

Captage par une couche greffée (chaînes étirées)

Considérons maintenant non plus une chaîne greffée, mais une couche greffée, et justifions les expressions utilisées pour décrire la transition vers le régime saturant, dans le cas général des chaînes étirées. Nous notons σ la densité de greffage (nombre de chaînes par unité a^2 de surface), comme précédemment. Les chaînes sont étirées (blobs Λ de g monomères, longueur totale L de la chaîne) ou non-étirées ($g = N$, $\Lambda = R_N$, $L = R_N$).

Nous supposons d'abord que les chaînes du fondu sont plus grandes que les blobs des chaînes greffées ($R_P \geq \Lambda$). Comme précédemment, évaluons tout d'abord le nombre moyen de blobs Λ coïncidents, entre une chaîne P donnée et l'ensemble des chaînes greffées. Le nombre moyen de blobs d'une chaîne greffée présents dans le volume R_P^3 d'une chaîne

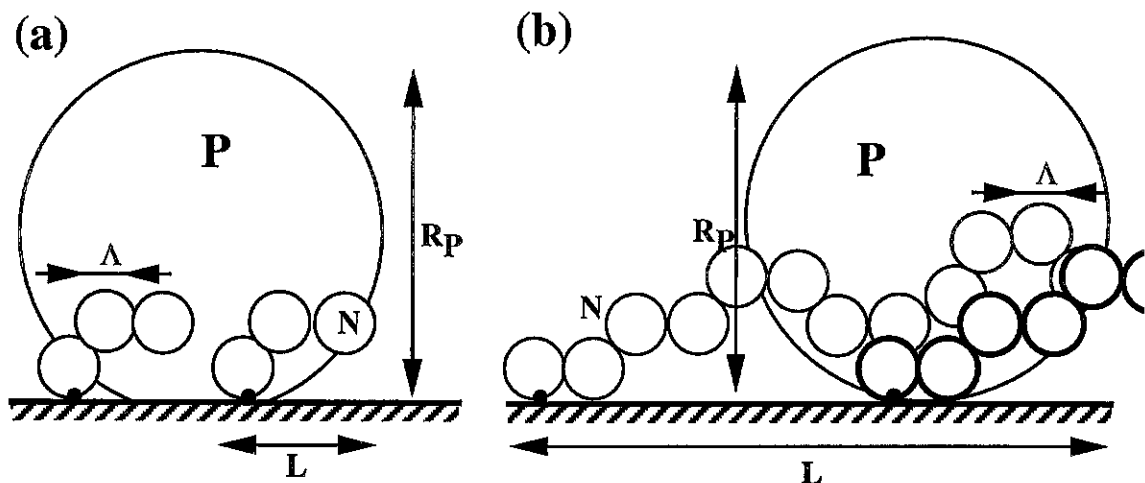


Figure 5.32: Chaînes greffées dont les blobs sont plus petits que les molécules du fondu ($\Lambda \leq R_P$): effet de la densité de greffage. (a) Etirement faible des chaînes greffées ($L \leq R_P$). (b) Etirement fort ($L \geq R_P$).

Figure 5.32: Grafted chains whose blobs are smaller than the melt molecules ($\Lambda \leq R_P$): effect of the grafting density. (a) Weak stretching of the grafted chains ($L \leq R_P$). (b) Strong stretching ($L \geq R_P$).

P est donné, comme précédemment (équation 5.112), par:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \quad (5.115)$$

Les deux possibilités correspondent aux situations $L \leq R_P$ (figure 5.32a) et $L \geq R_P$ (figure 5.32b). Les chaînes N qui traversent le volume R_P^3 d'une chaîne P donnée sont greffées sur une surface de l'ordre de R_P^2 si elles sont peu étirées ($L \leq R_P$, figure 5.32a), ou bien sur une surface essentiellement rectangulaire LR_P située en amont de la chaîne P , si les chaînes greffées sont très étirées ($L \geq R_P$, figure 5.32b). Le nombre de chaînes greffées qui traversent le volume de la chaîne P considérée est donc:

$$\frac{\sigma}{a^2} \max \{ R_P^2, LR_P \} \quad (5.116)$$

La probabilité qu'un blob de la couche greffée situé dans le volume de la chaîne P soit effectivement en coïncidence avec l'un de ses blobs s'écrit, comme précédemment (équation 5.112):

$$\frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3} \quad (5.117)$$

Le nombre moyen de blobs Λ de la chaîne P qui coïncident avec un blob d'une chaîne greffée est donc le produit des trois expressions ci-dessus, soit:

$$\min \left\{ \frac{L}{\Lambda}, \frac{R_P}{\Lambda} \right\} \cdot \frac{\sigma}{a^2} \max \{ R_P^2, LR_P \} \cdot \frac{(P/g)\Lambda^3}{R_P^3}, \quad (5.118)$$

qui s'écrit encore:

$$\sigma P^{1/2} \frac{L}{a} \quad (5.119)$$

Dans chacun de ces blobs coïncidents, la chaîne P rencontre environ

$$\frac{g^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (5.120)$$

blobs Λ_e de chaîne greffée (blobs d'enchevêtrement, voir les équations 3.175 et 5.43). Dans chacun de ces blobs, la probabilité que la chaîne P s'enchevêtre avec la chaîne greffée vaut (équation 5.43):

$$p_{\text{bin}} = \frac{1}{N_e^{1/2}} \quad (5.121)$$

Un blob Λ capte la chaîne P de manière presque certaine dès que le produit de ces deux expressions 5.120 et 5.121 atteint l'unité; la probabilité de capture par un blob est donc:

$$\min \left\{ 1, \frac{g^{1/2}}{N_e^{1/2}} \frac{1}{N_e^{1/2}} \right\} \quad (5.122)$$

Le nombre moyen de blobs Λ captant la chaîne P est le produit des expressions 5.119 et 5.122 ci-dessus, et la probabilité de captage est égale à l'unité dès que ce nombre moyen d'enchevêtrements dépasse l'unité; elle vaut donc:

$$\min \left\{ 1, \sigma P^{1/2} \frac{L}{a}, \sigma P^{1/2} \frac{L}{a} \frac{g^{1/2}}{N_e} \right\} \quad (5.123)$$

Enfin, les chaînes P concernées par ce décompte sont celles susceptibles de se superposer aux chaînes de la couche greffée; elles sont donc au nombre de $\sigma_{P_{\text{max}}}$ (équations 5.31 et 5.32). Ainsi, le captage s'écrit finalement:

$$\sigma_P = \sigma_{P_{\text{max}}} \cdot \min \left\{ 1, \sigma P^{1/2} \frac{L}{a}, \frac{\sigma N P^{1/2}}{N_e} \right\} \quad (R_P \geq \Lambda) \quad (5.124)$$

où l'on a utilisé le fait que $L a g^{1/2} = N a^2$ (équation 3.34). Lorsque $P \geq N$, on a $\sigma_{P_{\text{max}}} = P^{-1/2}$ (équation 5.31), et l'expression ci-dessus s'écrit simplement:

$$\sigma_P = \min \left\{ P^{-1/2}, \sigma \frac{N}{g} g^{1/2}, \sigma \frac{N}{N_e} \right\} \quad (P \geq N) \quad (5.125)$$

où l'on reconnaît le captage saturant $\sigma_{P_{\text{max}}} = P^{-1/2}$, le régime de Stokes $X = (N/g)g^{1/2}$ et le régime de Rouse $X = N/N_e$. La densité de greffage saturante $\sigma^* = N_e/(N P^{1/2})$ (équation 5.60) apparaît immédiatement par comparaison des premier et troisième termes.

Considérons maintenant la situation plus simple où les chaînes du fondu sont plus petites que les blobs des chaînes étirées ($R_P \leq \Lambda$). Chaque chaîne greffée est étirée en un chapelet de blobs Λ , que l'on peut décomposer à leur tour en blobs de taille R_P (de P monomères chacun). Prenons une chaîne P située dans l'épaisseur de la couche. Le nombre moyen de blobs R_P de chaîne greffée auxquels elle est superposée est égal au volume $(N/P)R_P^3$ des blobs de chaque chaîne greffée, multiplié par la densité de greffage et divisé par l'épaisseur de la couche:

$$\frac{N}{P} R_P^3 \cdot \frac{\sigma}{a^2} \cdot \frac{1}{R_N} = \sigma P^{1/2} N^{1/2} \quad (5.126)$$

Pour chacun des blobs de chaîne greffée auquel la chaîne P est superposée, elle subit un nombre moyen d'enchevêtrements égal à:

$$\frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \cdot \frac{1}{N_e^{1/2}} = \frac{P^{1/2}}{N_e} \quad (5.127)$$

(voir les équations 5.120 et 5.121). La probabilité de capture par un blob s'écrit donc:

$$\min\left\{1, \frac{P^{1/2}}{N_e}\right\} \quad (5.128)$$

Ainsi, la probabilité que la chaîne P soit captée par la couche greffée s'écrit, d'après les équations 5.126 et 5.128 ci-dessus:

$$\min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2} \min\left\{1, \frac{P^{1/2}}{N_e}\right\}\right\} = \min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2}, \sigma \frac{P N^{1/2}}{N_e}\right\} \quad (5.129)$$

Les chaînes P concernées par cette probabilité de captage sont celles situées dans l'épaisseur R_N de la couche; elles sont donc au nombre de $\sigma_{P_{\max}} = N^{1/2}/P$ par unité a^2 de surface (équation 5.32). Le captage global de la couche est donc donné par:

$$\sigma_P = \frac{N^{1/2}}{P} \min\left\{1, \sigma P^{1/2} N^{1/2}, \sigma \frac{P N^{1/2}}{N_e}\right\} = \min\left\{\frac{N^{1/2}}{P}, \sigma \frac{N}{P^{1/2}}, \sigma \frac{N}{N_e}\right\} \quad (5.130)$$

On retrouve dans cette expression la valeur de saturation $\sigma_P = N^{1/2}/P$ du captage (équation 5.32), le captage de type Stokes ($P \leq N$) avec $X = (N/P)P^{1/2}$ et le régime de Rouse $X = N/N_e$. Notons que la valeur critique $P \simeq N_e^2$ apparaît immédiatement si l'on compare les deux derniers termes.

5.4.6 Poids moléculaire critique

Dans le modèle des enchevêtrements binaires, l'expression du captage fait apparaître une longueur critique de chaînes (équation 5.41), qui délimite le captage linéaire de type Rouse (équation 5.39) et le captage total de type Stokes (équation 5.40):

$$N^* = N_e^2 \quad (5.131)$$

Cette limite a donc été baptisée "seuil d'enchevêtrement total" [3]. Comme nous l'avons indiqué plus haut (paragraphe 5.4.1), ce seuil devrait être aisément observable expérimentalement, si toutefois des molécules du poids moléculaire correspondant peuvent être synthétisées et greffées. Dans cette section, nous donnons une estimation de la valeur de ce seuil pour quelques polymères usuels.

Nous reprenons ici les notations utilisées au paragraphe 3.1.2 pour la modélisation des chaînes polymères: l est la longueur du monomère, $b = C_\infty l$ désigne la longueur de Kuhn, M la masse molaire de la molécule, m celle du monomère, $n = M/m$ est le nombre de monomères et $N = n/C_\infty$ le nombre de segments de Kuhn de la molécule. Le rayon de giration (voir l'équation 3.21) est donné par:

$$R = bN^{1/2} = l n^{1/2} C_\infty^{1/2} \quad (5.132)$$

Enfin, nous utilisons les notations M_e , n_e et N_e comme au paragraphe 3.4.3 pour la masse d'enchevêtrement, le nombre de monomères et le nombre de segments de Kuhn correspondants; nous notons également v_0 (équation 3.192) le volume par monomère à l'état fondu.

Une transcription directe de la valeur du seuil (équation 5.131), en termes de poids moléculaire, serait donnée par la relation:

$$\frac{M^*}{m} \equiv \left(\frac{M_e}{m} \right)^2 \quad (C_\infty = 1, v_0 = l^3) \quad (5.133)$$

En réalité, cette expression n'est valable que pour une chaîne idéalement flexible (conditions indiquées).

Un calcul précis peut se faire selon le principe exposé dans la présentation du modèle binaire (paragraphe 5.3.5), soit par une approche globale, soit par une approche locale. Nous présentons ici simplement l'approche globale. L'approche globale consiste à comparer le nombre n_{ch} de chaînes présentes dans le volume moyen R^3 occupé par une chaîne donnée (équation 5.36) au nombre e d'enchevêtrements disponibles le long de la chaîne considérée (équation 5.38). Le rayon de giration de la molécule est donné par l'équation 5.132 ci-dessus, et le volume moyen occupé par tous les monomères d'une chaîne est $v = nv_0$. Le nombre n_{ch} de chaînes présentes dans le volume de la chaîne considérée s'écrit donc:

$$n_{\text{ch}} = \frac{R^3}{nv_0} = \frac{l^3}{v_0} \left(\frac{M}{m} \right)^{1/2} C_\infty^{3/2} \quad (5.134)$$

Quant aux enchevêtrements disponibles le long de la chaîne considérée, il y en a un par masse d'enchevêtrement M_e ; ils sont donc au nombre de:

$$e = \frac{M}{M_e} \quad (5.135)$$

Le poids moléculaire critique M^* correspondant à l'expression 5.131 est celui pour lequel le nombre e d'enchevêtrements (équation 5.135) atteint le nombre n_{ch} de chaînes présentes (équation 5.134):

$$M^* = \frac{M_e^2}{m} \left(\frac{\sqrt{bl^3}}{v_0} \right)^2 \quad (5.136)$$

où $b = C_\infty l$ est la longueur de Kuhn. Cette expression apporte une correction importante à la formule écrite de prime abord (équation 5.133). Pour une comparaison directe avec les caractéristiques physiques des polymères considérés, il reste à exprimer le volume moyen v_0 occupé par un monomère en fonction de la masse volumique ρ du fondu (équation 3.192):

$$v_0 = \frac{m}{\rho N_A}, \quad (5.137)$$

où N_A désigne le nombre d'Avogadro. L'expression du poids moléculaire critique devient:

$$M^* = \frac{\rho^2 l^6 M_e^2 N_A^2 C_\infty^3}{m^3} \quad (5.138)$$

La table 5.33 indique la valeur concrète de ce poids moléculaire critique pour quelques polymères [3]. Nous avons pris pour M_e , selon les données disponibles:

Species	m g/mol	ref	l_0 Å	C_∞	T K	M_e g/mol	M_c g/mol	ρ g/cm ³	M_c^* kg/mol	M_c^* kg/mol	α
PE	14	22	1.54	7.0			5096	(0.802)		14800	
		18	1.54	7.0	463		3800	0.76		5000	4.1
		19	1.54	7.2	373	737		0.802	230		3.9
PVAc	17	22	1.54	9.4			24500	(1.14)		39000	4.4
		18	1.54	9.0	330		24500	1.14		35000	4.6
		19	1.54	9	330	6950		1.14	2800		4.6
HPiP	17.5	22	1.54	6.8			3970	(0.854)		3300	4.5
PαMS	59	19	1.54	6.8	298	1472		0.854	450		4.5
		22	1.54	10.5			28000	(1.04)		49000	4.8
		18	1.54	10.1	473		40700	1.04		21000	5.0
PS	52	19	1.54	10.1	473	10225		1.04	2700		5.0
		22	1.54	10.0			35000	(1.0)		42000	4.9
		18	1.54	10.3	463		35000	0.97		43000	4.8
HPBD (0.43)	17.8	19	1.54	9.4	400	13500		1.007	5300		5.2
		19	1.54	6.4	338	1700		0.832	450		4.9
		22	1.54	7.0			31500	(1.14)		17100	6.4
PMMA	50	18	1.54	8.7	473-423		31000	1.14		32000	5.1
		19	1.54	8.7	473-423	6176		1.14	1300		5.1
PBD (0.43)	17.2	19	1.47	6.1	289	1860		0.9	460		5.2
PBD (0.99)	26.7	19	1.54	7	306	4280		0.883	1200		5.3
PPO	(14.5)	22	1.49	5.1			5800	(1.00)		5800	5.3
		18	1.49	5.1	298		5800	1.00		5800	5.3
		19	1.47	4.9	298	2347		0.9	780		5.7
PBD (cis)	13.5	22	1.47	5.15			5900	(0.9)		5800	5.4
PBD (0.08)	14.1	19	1.47	5.1	300	1430		0.896	280		5.6
		22	1.54	6.2			6900			3300	5.8
		18	1.54	5.8	463		7000	0.75		2800	6.2
PP	(21)	22	1.47	5.0			7650	(0.9)		4400	6.3
		18	1.47	5.3	298-243		10000	0.90		9000	5.9
		19	1.47	5.3	298	4054		0.9	1480		5.9
PIB	28	22	1.54	5.0			16000	(0.89)		5600	7.6
		18	1.54	6.2	298		15200	0.89		9600	6.1
		19	1.54	6.2	298	7056		0.89	2100		6.1
PHMA	85	22	1.54	10.0			91800	(0.95)		60000	6.4
		19	1.54	10.3	373	27090		0.95	5700		6.2
		22	1.49	4.2			4380	(1.08)		2100	6.2
PEO	14.6	18	1.49	3.8	298		3600	1.08		1060	6.9
		19	1.49	3.8	298	1500		(1.08)	(184)		6.9
		22	1.49	9.3			42800	(0.995)		11500	6.7
PEBMA	85	19	1.54	9.1	373	17632		0.995	1800		6.8
POMA	99	22	1.54	10.0			114000	(0.927)		56000	7.0
		19	1.54	10	373	69691		0.927	21000		7.0
		19	1.54	5.5	373	10694		0.819	2900		7.1
HPBD (0.99)	27.7	19	1.54	5.5	373	10694		0.819	2900		7.1
PDMS	37	22	1.46	6.0			24420			8400	7.5
		18	1.46	5.2			24500	0.97		5500	8.7
		19	1.46	5.2	298	8010		0.97	590		8.7

Figure 5.33: Poids moléculaire critique pour plusieurs polymères, calculé à partir de la masse d'enchevêtrement issue des mesures de module élastique (M_e) ou de viscosité (M_c). Les numéros 18, 19 et 22 correspondent aux références [48], [53] et [116] respectivement.

Figure 5.33: Threshold molecular weight for different polymers. It is calculated from the entanglement mass obtained from elastic modulus (M_e) or viscosity (M_c) measurements. Numbers 18, 19 et 22 correspond to references [48], [53] and [116] respectively.

- soit la valeur issue de mesures de module élastique (valeur plateau), notée M_e dans la table;
- soit la valeur de transition de la viscosité du fondu, notée M_c dans la table.

Ces deux valeurs diffèrent le plus souvent d'un facteur de l'ordre de 3 pour un polymère donné; les valeurs correspondantes calculées du seuil diffèrent donc souvent notablement: elles sont présentées séparément dans la table (M_e^* et M_c^*).

Par ailleurs, les équations de cette étude sont écrites à un facteur numérique multiplicatif près. On ne s'attachera donc pas à la valeur numérique exacte du seuil calculé. *La table 5.33, et plus généralement l'équation 5.138, devraient en revanche permettre une comparaison quantitative du seuil pour des polymères différents.*

5.4.7 Etoiles greffées: un test du modèle

Le greffage de polymères en étoile sur la surface soumise au cisaillement, au lieu de polymères linéaires, devrait permettre un test du modèle des enchevêtrements binaires. Le seuil de poids moléculaire, inaccessible en pratique pour des molécules linéaires (table 5.33), est en effet notablement abaissé dans le cas des étoiles. C'est ce que nous montrons dans ce paragraphe.

Le principe de l'abaissement du seuil est simple. Le poids moléculaire critique du modèle des enchevêtrements binaires (paragraphe 5.3.5) correspond à l'égalité entre le nombre d'enchevêtrements disponibles le long du polymère greffé (équation 5.38) et le nombre de chaînes du fondu présentes dans son volume (équation 5.36). Par rapport à une chaîne linéaire de même longueur que ses bras, une étoile a un rayon de giration égal ou légèrement supérieur; nous avons en effet montré, au paragraphe 4.3.2, que le rayon de giration de l'étoile est peu ou pas du tout influencé par le nombre f de bras:

$$R \propto \begin{cases} f^{1/3} \\ f^{1/5} \\ f^0 \end{cases} \quad (5.139)$$

selon le régime d'étoile considéré (équations 4.49 à 4.51). Si l'on se place dans le régime de l'étoile gaussienne, en particulier (équation 4.51), le rayon de giration est indépendant du nombre de bras:

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (5.140)$$

Ainsi, si l'on prend par exemple un fondu de même longueur que les bras de l'étoile, le nombre de chaînes présentes dans le volume R^3 est inchangé (équation 5.36):

$$n \simeq N^{1/2} \quad (5.141)$$

A l'inverse, puisque les f bras de l'étoile sont présents dans ce volume, le nombre e d'enchevêtrements disponibles est augmenté d'autant par rapport au cas de la chaîne linéaire ($f = 1$, équation 5.38):

$$e \simeq f \frac{N}{N_e} \quad (5.142)$$

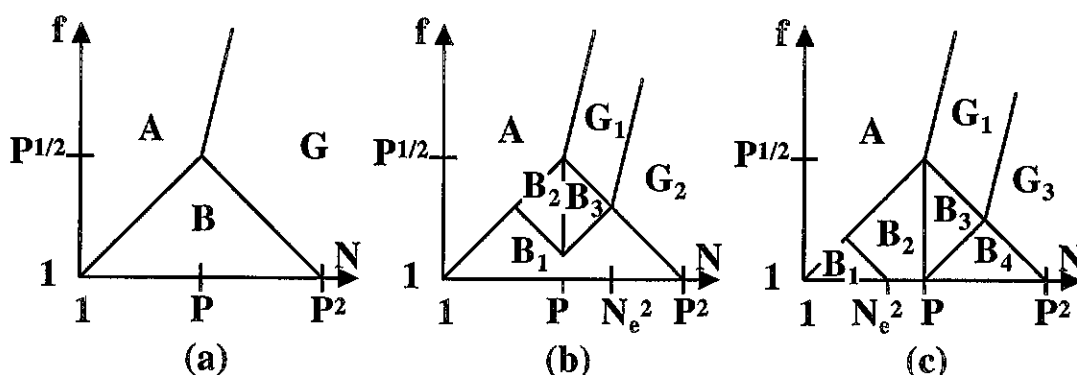


Figure 5.34: Captage d'une étoile à faible vitesse. (a) Diagramme des régimes statiques de l'étoile; la zone G correspond aux zones C, D, E et F de la figure 4.11. (b) Captage si $P \leq N_e^2$. (c) Captage si $P \geq N_e^2$. Les différentes expressions du captage sont: $X \simeq 0$ (A), $X \simeq fN/N_e$ (B1, G2), $X \simeq N^{1/2}$ (B2), $X \simeq N^{3/2}/P$ (B3), $X \simeq N^{9/5} f^{3/5} P^{-8/5}$ (G1) et $X \simeq fN/P^{1/2}$ (B4, G3).

Figure 5.34: Trapping number of a star at low velocities. (a) Diagramme of the static regimes of the star; zone G corresponds to zones C, D, E et F of figure 4.11. (b) Trapping number when $P \leq N_e^2$. (c) Trapping number when $P \geq N_e^2$. The various expressions for the trapping number are the following: $X \simeq 0$ (A), $X \simeq fN/N_e$ (B1, G2), $X \simeq N^{1/2}$ (B2), $X \simeq N^{3/2}/P$ (B3), $X \simeq N^{9/5} f^{3/5} P^{-8/5}$ (G1) et $X \simeq fN/P^{1/2}$ (B4, G3).

Ces deux équations indiquent que le poids moléculaire critique est abaissé d'un facteur important par rapport à l'expression 5.41:

$$N_{\text{étoile}}^* \simeq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.143)$$

Nous avons calculé ci-dessus le seuil dans un cas particulier. La figure 5.34 reprend le diagramme des différents régimes de l'étoile, calculés au chapitre 4 (figure 4.11), et indique l'expression du captage X de l'étoile, à basse vitesse (étoile non déformée). Nous ne détaillons pas ici les calculs correspondant à ces expressions¹¹.

Le poids moléculaire critique est notablement diminué dans le cas d'une étoile. Si l'on parvient à effectuer la synthèse et le traitement de surface correspondant, on peut donc espérer observer le seuil. De part et d'autre du seuil, en effet, le glissement a un comportement qualitativement différent, similaire au cas des chaînes greffées linéaires (paragraphe 5.4.1 et figure 5.22). Sans pour autant mener tous les calculs dans le détail [3], nous montrons ci-dessous les éléments principaux de ce résultat.

Etoile sous écoulement

Sous l'effet d'une force de friction suffisante, les bras d'une étoile greffée s'étirent (figure 5.35). Le volume Ω occupé par les bras de l'étoile est de longueur L et d'extension transversale R_{\perp} , comme pour une chaîne unique (paragraphe 3.1.3). La taille $\Lambda = ag_{\Lambda}^{1/2}$

¹¹On pourra consulter la référence [3].

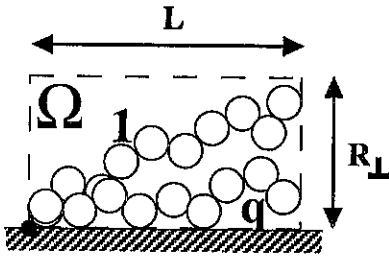


Figure 5.35: Etoile greffée sous écoulement. Chaque bras est constitué d'un chapelet de blobs de dimension Λ , comme une chaîne étirée unique. Le volume Ω occupé s'étend sur une longueur L et sur une distance transversale R_{\perp} . Celle-ci est de l'ordre du rayon de giration pour une étoile gaussienne.

Figure 5.35: Grafted star under flow. Each arm is a string of blobs of size Λ , like a single stretched chain. The pervaded volume Ω has length L and width R_{\perp} . The transverse dimension R_{\perp} is of the order of the radius of gyration for a Gaussian star.

des blobs est liée à la force totale F_V exercée sur l'étoile:

$$F_V = f \frac{kT}{\Lambda} \quad (5.144)$$

où le facteur f traduit le fait que la force totale est répartie entre les différents bras. Considérons pour simplifier une étoile dans le régime gaussien ($f^2 \leq N \leq P^2 f^{-2}$, voir le paragraphe 4.3.2). En fonction du volume

$$\Omega = L R_N^2 = \frac{N a^4}{\Lambda}, \quad (5.145)$$

on peut évaluer le captage X de l'étoile qui mène à la force F_V (équation 5.144 ci-dessus). On montrerait, par des calculs détaillés tels que ceux du paragraphe 5.4.1, que celui-ci s'écrit:

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{P a^3}, f \frac{N}{N_e}, \frac{f N}{P^{1/2}} \right\} \quad (\Lambda \geq R_P) \quad (5.146)$$

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{N a^3}, f \frac{N}{N_e}, \frac{f N}{g_{\Lambda}^{1/2}} \right\} \quad (\Lambda \leq R_P) \quad (5.147)$$

Considérons par exemple le cas particulier où les bras de l'étoile et les molécules du fondu ont même longueur, inférieure au seuil initial N^* inaccessible:

$$N = P < N_e^2 \quad (5.148)$$

Le captage de l'étoile s'écrit alors plus simplement:

$$X_{\text{étoile}} = \min \left\{ \frac{\Omega}{N a^3}, f \frac{N}{N_e} \right\} \quad (\Lambda \geq R_P) \quad (5.149)$$

La valeur minimale de Ω correspond au début de l'élongation ($L \simeq R_N$). La condition pour qu'il existe un régime où $\Omega/N a^3 < f N/N_e$, s'écrit donc:

$$N \geq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.150)$$

Dans ce cas, à faible élongation, le captage s'écrit:

$$X_{\text{étoile}} = \frac{\Omega}{Na^3} = \frac{N}{g_{\Lambda}^{1/2}} \quad (5.151)$$

Par un raisonnement analogue à celui du paragraphe 5.4.1, on montre alors que pour

$$V \simeq V_0 = \frac{kT}{a^2 \eta_P^{\text{rep}}} \frac{f}{N} \quad (5.152)$$

(expression à comparer à l'équation 5.55 pour une chaîne linéaire), l'étoile s'étire brusquement, jusqu'à ce que les blobs vérifient:

$$g_{\Lambda} \simeq \frac{N_e^2}{f^2} \quad (5.153)$$

(voir l'équation 5.150). Au-delà, le captage $X_{\text{étoile}} = fN/N_e$ ne dépend plus de l'élongation, et l'étirement s'effectue de manière progressive.

Ce comportement microscopique des étoiles greffées de taille supérieure au nouveau seuil (équation 5.150) se traduit par une longueur d'extrapolation qui varie en fonction de la vitesse de glissement de manière tout-à-fait semblable au cas de chaînes linéaires qui seraient au-dessus du seuil initial (équation 5.41, figure 5.22c). Notons que la chute de la longueur d'extrapolation entre les deux valeurs plateau, pour $V \simeq V_0$, est d'un facteur:

$$\frac{b_0}{b_1} = \left(\frac{N}{N_{\text{étoile}}^*} \right)^{1/2}, \quad (5.154)$$

aisément observable dès lors que l'on a dépassé le seuil 5.150.

Nous avons implicitement supposé ci-dessus que l'étoile était greffée à la paroi par son centre. Les résultats sont en fait peu affectés si l'on suppose que l'étoile est ancrée par l'extrémité de l'un de ses bras: on montre aisément que la friction due au bras d'ancrage (qui est très étiré) est négligeable devant la contribution des autres bras. L'étoile se comporte donc alors comme si elle avait un bras de moins et qu'elle était greffée par son centre.

Nous avons mené les calculs dans un cas particulier (équation 5.148), qui a permis de montrer que le greffage d'étoiles plutôt que de chaînes linéaires, sur la surface, permettrait de mettre en évidence le seuil de poids moléculaire, s'il existe dans la réalité, et donc de tester le modèle des enchevêtrements binaires.

5.5 Concepts et modélisations microscopiques II

Dans les sections 5.3 et 5.4, nous avons présenté le modèle des enchevêtrements binaires. Dans cette section, nous présentons une autre approche de la modélisation de la friction du fondu sur les chaînes greffées. Cette nouvelle approche confirme et prolonge les résultats du modèle des enchevêtrements binaires.

Nous avons évoqué, à la fin du chapitre 3 (paragraphe 3.4.5 sur les polymères branchés), le mécanisme de renouvellement du tube d'une chaîne donnée. Il s'agit des conséquences

du coulisement (par reptation) des chaînes environnantes qui constituent le tube d'Edwards de la chaîne considérée. Dans cette section, nous décrivons plus précisément ce mécanisme. Nous décrivons d'abord de façon précise la reptation des chaînes: non plus du point de vue de la chaîne en reptation elle-même, mais du point de vue local, l'effet collectif des chaînes en reptation dans une région donnée de l'espace (paragraphe 5.5.1). Nous décrivons ensuite la dynamique résultante de renouvellement du tube d'une chaîne donnée (paragraphe 5.5.2). En appliquant cette approche au cas d'une chaîne greffée, on retrouve les prédictions du modèle des enchevêtrements binaires; nous traitons ainsi différents concepts évoqués jusqu'ici: friction à basse vitesse et poids moléculaire critique (paragraphe 5.5.3), comportement à haute vitesse (paragraphe 5.5.4). Nous évoquons également le mécanisme de réarrangement des greffons (paragraphe 5.5.5).

5.5.1 Reptation: visite des chaînes

Dans un fond de chaînes P , considérons un volume Λ^3 de l'espace, avec:

$$\Lambda = ag_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.155)$$

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la cinétique des brins de chaîne qui traversent ce volume. La cinétique de la reptation aux temps courts, inférieurs au temps de reptation¹²

$$T_{\text{rep}}(P) = \tau_0 \cdot \frac{P^3}{N_e^2}, \quad (5.156)$$

a été abordée au chapitre 3 (équations 3.180 et 3.181). Pour l'extrémité d'une chaîne, un déplacement d'une distance Λ correspond à une fraction g_{Λ} de la longueur totale de son tube. Puisque le mouvement de reptation est diffusif, le temps correspondant à une diffusion sur cette distance s'écrit:

$$t_{\Lambda} = T_{\text{rep}}(P) \left(\frac{g_{\Lambda}}{P} \right)^2 \quad (5.157)$$

L'extrémité se déplace donc d'une distance Λ pendant chaque intervalle de temps t_{Λ} .

Dans le volume Λ^3 , le nombre moyen d'extrémités présentes s'écrit¹³:

$$\frac{\Lambda^3}{Pa^3} \quad (5.158)$$

Chacune de ces extrémités y séjourne un temps t_{Λ} environ. La fréquence de traversée du volume Λ^3 par une extrémité de chaîne s'écrit donc:

$$\omega_{\Lambda} \simeq \frac{1}{t_{\Lambda}} \frac{\Lambda^3}{Pa^3} \quad (5.159)$$

¹²Voir l'équation 3.186

¹³Ce nombre (équation 5.158) peut être supérieur ou inférieur à l'unité. Dans ce dernier cas, il représente la probabilité qu'à un instant quelconque, une extrémité de chaîne se trouve dans le volume Λ^3 considéré. Cette distinction est cependant sans incidence sur la suite.

Remarquons que cette fréquence de passage d'une extrémité de chaîne dans le volume considéré s'écrit encore:

$$\omega_{\Lambda} \simeq \frac{g_{\Lambda}^{1/2}}{\sqrt{t_{\Lambda} T_{\text{rep}}(P)}} \quad (5.160)$$

Puisque le volume contient environ

$$\frac{\Lambda^3}{g_{\Lambda} a^3} = g_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.161)$$

brins de chaîne, l'expression 5.160 indique que le temps moyen de séjour d'un *brin* (il ne s'agit plus d'une extrémité) dans le volume Λ^3 considéré vaut environ:

$$t_{\Lambda}^{\text{brin}} \simeq \sqrt{t_{\Lambda} T_{\text{rep}}(P)} = T_{\text{rep}} \frac{g_{\Lambda}}{P} \quad (5.162)$$

Ce résultat est *a priori* contre-intuitif: on pourrait penser que le temps typique de séjour d'un brin est de l'ordre du temps de reptation. Il est crucial, pour la suite, de comprendre l'origine de ce résultat 5.162; il résulte en fait de l'effet combiné de deux mécanismes complémentaires de disparition d'un brin une fois qu'il s'est introduit dans le volume Λ^3 :

- La plupart des chaînes, qui se sont introduites dans le volume Λ^3 par une de leurs extrémités, en ressortent en sens inverse; c'est donc la même extrémité qui traverse de nouveau le volume. Ce processus est assez rapide.
- Quelques chaînes, qui se sont introduites dans le volume Λ^3 par une de leurs extrémités, finissent par s'être engagées sur toute leur longueur; c'est alors la seconde extrémité qui traverse le volume et marque le départ du brin considéré. Ce processus dure en moyenne T_{rep} .

On peut décrire ce double mécanisme d'échappement du brin par une analogie entre la reptation de la chaîne et la marche aléatoire unidimensionnelle d'une particule à partir de l'origine (figure 5.36). Si la chaîne considérée entre dans le volume Λ^3 situé à l'origine au temps $t = 0$, appelons en effet $N(t)$ le nombre de monomères situés du même côté du volume origine, à la date t (figure 5.36a). Ce nombre $N(t)$ est une variable aléatoire du temps à valeurs entières (nombre de monomères). Du fait de la nature diffusive du processus de reptation, le comportement de cette variable aléatoire est équivalent à celui d'une marche aléatoire (unidimensionnelle). On peut prendre comme pas élémentaire de cette marche aléatoire les quantités correspondant au transfert d'un blob de la chaîne à travers le volume origine: nombre g_{Λ} de monomères (équation 5.155) et intervalle de temps t_{Λ} (équation 5.157). Les deux mécanismes d'échappement du brin, décrits ci-dessus, correspondent alors d'une part au retour de la marche aléatoire à l'origine ($N(t) = 0$), et d'autre part au cas où la marche aléatoire atteint la valeur maximale (toute la chaîne est passée par le volume origine, soit $N(t) = N$) avant même d'être revenue une seule fois à l'origine (figure 5.36b).

Les lois statistiques classiques sur les marches aléatoires¹⁴ fournissent les résultats suivants. La probabilité de retour à l'origine au temps t s'écrit, en négligeant un facteur

¹⁴Voir par exemple la référence [117].

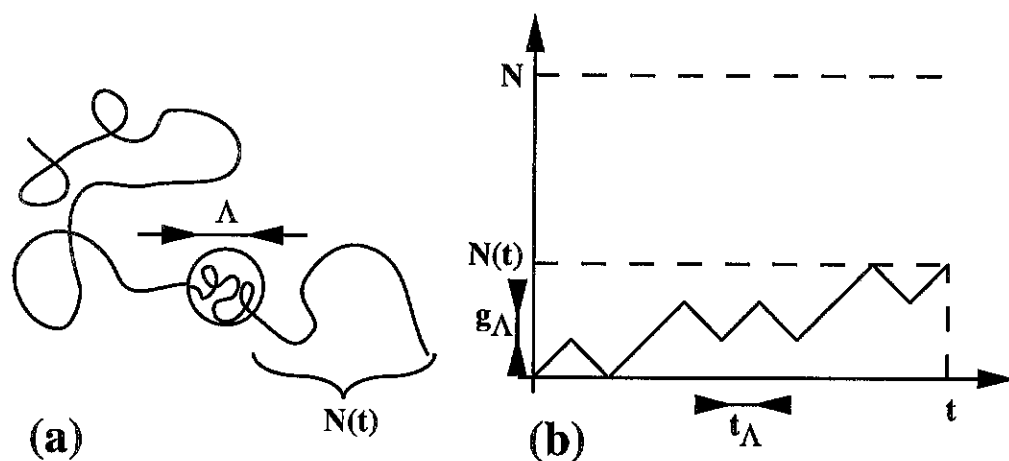


Figure 5.36: (a) Reptation d'une chaîne dont l'extrémité a traversé le blob origine au temps $t = 0$; au temps $t > 0$, $N(t)$ monomères de la chaîne sont de l'autre côté du blob origine. La chaîne se dégage du blob lorsqu'elle a rebroussé chemin ($N(t) = 0$) ou lorsque l'autre extrémité traverse le blob ($N(t) = N$). (b) Marche aléatoire équivalente. Le pas de temps est t_Λ (équation 5.157); le déplacement correspondant à ce pas de temps est de g_Λ monomères.

Figure 5.36: (a) Reptation of a chain whose end went through the blob at the origin at time $t = 0$; at times $t > 0$, $N(t)$ monomers from the chain are located on the other side of the origin blob. The chain disengages from the blob either when it has gone back ($N(t) = 0$) or when its other end goes through the blob ($N(t) = N$). (b) Equivalent random walk. The time step is t_Λ (equation 5.157); the corresponding displacement is g_Λ monomers.

numérique:

$$p \left[N(t) = 0, t \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \simeq (t/t_\Lambda)^{-3/2} \quad (5.163)$$

Si l'on tient compte du second mécanisme d'échappement, le retour à l'origine doit être ignoré au-delà d'un temps de l'ordre du temps de reptation. Les marches aléatoires qui reviennent au bout d'un temps plus long ont en effet toutes les chances d'avoir dépassé $N(t) = N$ depuis $t = 0$. Ainsi, on peut schématiquement séparer les marches aléatoires issues de l'origine en deux classes.

Les marches aléatoires qui reviennent à l'origine en un temps $t \leq T_{\text{rep}}$ correspondent aux chaînes qui se dégagent du volume origine en sens inverse par rapport à leur entrée dans ce volume. Le temps moyen mis par ces chaînes pour ressortir du volume origine par ce premier mécanisme s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle t \rangle_1 &= \sum_{x=1}^{T_{\text{rep}}/t_\Lambda} x t_\Lambda \cdot p \left[N(x t_\Lambda) = 0, x t_\Lambda \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \\ &= t_\Lambda \sum_{x=1}^{T_{\text{rep}}/t_\Lambda} x^{-1/2} \simeq \sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}} \end{aligned} \quad (5.164)$$

Ces marches aléatoires constituent la très grande majorité (elles sont en proportion $q_1 = 1 - q_2 \simeq 1$, où q_2 est donnée par l'équation 5.165) de celles qui partent de l'origine en $t = 0$.

Les marches aléatoires qui atteignent $N(t) = N$ avant d'être repassées par l'origine sont, schématiquement, celles qui reviendraient à l'origine à une date postérieure à $t \simeq T_{\text{rep}}$. La proportion q_2 des marches aléatoires qui correspondent à ce second mécanisme d'échappement du brin, s'écrit:

$$q_2 = \sum_{x=T_{\text{rep}}/t_\Lambda}^{\infty} p \left[N(x t_\Lambda) = 0, x t_\Lambda \pm \frac{t_\Lambda}{2} \right] \simeq \left(\frac{t_\Lambda}{T_{\text{rep}}} \right)^{1/2} \quad (5.165)$$

Le temps de séjour de ces chaînes-là dans le volume origine est bien sûr de l'ordre de:

$$\langle t \rangle_2 \simeq T_{\text{rep}}(P) \quad (5.166)$$

Ainsi, le temps moyen que met une chaîne à s'extraire du volume origine à partir du moment où l'une de ses extrémités s'y est engagée, s'écrit:

$$\langle t \rangle = q_1 \langle t \rangle_1 + q_2 \langle t \rangle_2 \simeq \sqrt{t_\Lambda T_{\text{rep}}(P)} = t_\Lambda^{\text{brin}} \quad (5.167)$$

Dans cette expression, la contribution des deux termes est du même ordre de grandeur. La conjugaison des deux mécanismes d'échappement explique donc bien la valeur t_Λ^{brin} du temps de séjour moyen de chaque brin dans le volume Λ^3 considéré (équation 5.162), intermédiaire entre le temps t_Λ de déplacement de la chaîne sur une distance Λ et son temps de reptation $T_{\text{rep}}(P)$.

Les résultats qui précèdent indiquent que parmi les brins qui s'introduisent (à la fréquence ω_Λ) dans le volume Λ^3 considéré, la plupart (fraction $q_1 = 1 - (t_\Lambda/T_{\text{rep}}(P))^{1/2}$) ressortent rapidement, en un temps moyen t_Λ^{brin} , et quelques-uns (fraction $q_2 = (t_\Lambda/T_{\text{rep}}(P))^{1/2}$)

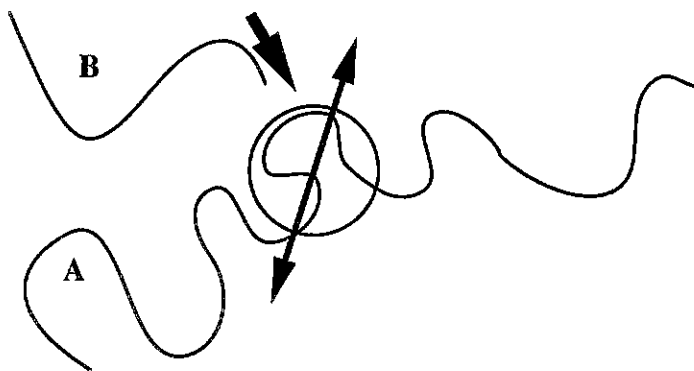


Figure 5.37: Mécanisme de renouvellement du tube. Le tube de la chaîne A est délimité par des chaînes B environnantes. La reptation de celles-ci entraîne leur remplacement progressif par de nouvelles chaînes. Leur position différant quelque peu de celle des anciennes chaînes, ce remplacement donne lieu à une fluctuation de position de chaque blob constituant le tube.

Figure 5.37: Tube renewal mechanism. The tube of chain A is bounded by neighbouring chains B . Due to their reptation movements, they are progressively replaced by new chains. The positions of the new chains differ slightly from those of previous chains, so that the position of each blob of the A tube fluctuates.

séjournent environ T_{rep} dans le volume. De ce fait, le nombre moyen de brins "rapides" présents dans le volume à une date quelconque vaut environ:

$$t_{\Lambda}^{\text{brin}} \cdot q_1 \omega_{\Lambda} \simeq g_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.168)$$

De même, le nombre moyen de brins "lents" présents s'écrit:

$$T_{\text{rep}} \cdot q_2 \omega_{\Lambda} \simeq g_{\Lambda}^{1/2} \quad (5.169)$$

Ainsi, à une date donnée, le volume contient, en nombre à peu près égal, des brins "rapides" dont la présence dans le volume sera en moyenne de $t_{\Lambda}^{\text{brin}}$ (équation 5.162), et des brins "lents" dont la durée de séjour dans le volume est de l'ordre de $T_{\text{rep}}(P)$.

5.5.2 Renouvellement du tube

Considérons une chaîne A . Du fait de la reptation de toutes les chaînes, et en particulier de celles qui constituent l'enveloppe du tube, celui-ci est en perpétuel renouvellement. Ce mécanisme de renouvellement du tube donne lieu non seulement au remplacement des chaînes B qui constituent le tube de la chaîne par de nouvelles molécules, mais aussi à la fluctuation locale du tube de la chaîne A . En effet, les nouvelles chaînes B (figure 5.37) s'immiscent au voisinage de la chaîne A , mais jamais exactement au même endroit que celles qui sont parties quelque temps plus tôt (elles peuvent par exemple passer au-dessus de la chaîne A , alors que les brins précédents étaient situés en-dessous). Il en résulte une fluctuation de la position de chaque élément de tube de la chaîne A (figure 5.37). Les premières théories quantitatives du renouvellement du tube sont dues à Klein [99] et à Daoud et de Gennes [100].

Essayons de quantifier ce processus. Considérons un blob du tube de la chaîne A , de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$. Du fait des mouvements de chaîne, sa position fluctue. Les visites de chaînes dans ce blob $\Lambda = \Lambda_e$ ont été décrites de façon précise au paragraphe 5.5.1 précédent. Retenons qu'à un instant donné, parmi les $N_e^{1/2}$ brins de chaîne présents, environ la moitié sont "rapides" (équation 5.162 ou 5.164 appliquée à $g_\Lambda \equiv N_e$) et séjourneront en moyenne dans le blob pendant seulement:

$$\langle t \rangle_{\text{rapide}} \simeq \frac{N_e}{P} T_{\text{rep}}(P) \quad (5.170)$$

L'autre moitié est constituée de brins "lents" (les chaînes correspondantes reptent sur toute leur longueur avant de s'extraire du blob) qui séjournent pendant une durée (équation 5.166) de l'ordre du temps de reptation:

$$\langle t \rangle_{\text{lent}} \simeq T_{\text{rep}}(P) \quad (5.171)$$

Pendant un temps de reptation, le nombre de brins rapides qui pénètrent dans le blob considéré et en ressortent est très élevé. Ils donnent lieu à une fluctuation du blob à petite échelle. Mais la chaîne A considérée est toujours soumise, pendant cette durée, aux contraintes exercées par les brins lents qui ne sont pas encore renouvelés (équation 5.171). On peut donc affirmer que l'ordre de grandeur du temps mis par le blob pour fluctuer de sa propre taille est donné par le temps de reptation des chaînes environnantes. Si $D_{\text{RT}}(N_e)$ désigne la constante de diffusion qui décrit la fluctuation de position de ce blob, on peut donc écrire:

$$D_{\text{RT}}(N_e) = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \cdot \frac{1}{k_{\text{RT}}} \quad (5.172)$$

où la constante k_{RT} caractérise l'ampleur exacte du phénomène. Cette constante de diffusion permet d'écrire (relation d'Einstein) un coefficient de friction pour ce blob dans le fondu environnant à faible vitesse (voir l'équation 3.186):

$$\zeta_{\text{RT}}(N_e) = \frac{kT}{D_{\text{RT}}(N_e)} = k_{\text{RT}} \cdot \zeta_0 \frac{P^3}{N_e^2} \quad (5.173)$$

5.5.3 Friction à basse vitesse II

Le coefficient de friction d'un blob Λ_e dans le fondu (équation 5.173 ci-dessus) permet de calculer immédiatement la friction totale d'une chaîne N :

$$\zeta_{\text{RT}}(N) = \frac{N}{N_e} \zeta_{\text{RT}}(N_e) = K_{\text{RT}} \cdot \zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (5.174)$$

Le coefficient K_{RT} inclut, outre la constante k_{RT} , d'éventuelles corrélations de mouvement¹⁵ entre les blobs Λ_e . L'expression ci-dessus suppose que le mécanisme de friction que nous venons de décrire, conséquence du processus de renouvellement du tube, ne s'accompagne d'aucune interaction hydrodynamique. En analysant (ci-dessous) le rôle de ces interactions hydrodynamiques, nous serons amenés à faire un choix pour la constante K_{RT} .

¹⁵De telles corrélations sont incorporées dans d'autres approches; elles conduisent à une dépendance de K_{RT} en fonction de la longueur N de la molécule considérée ou de la masse P des molécules du fondu. Nous pensons qu'il n'y a pas de telles corrélations. Nous discutons ce point au paragraphe 5.7.1.

Interactions hydrodynamiques

Au paragraphe 5.4.3, nous avons présenté un formalisme permettant de déterminer les conditions dans lesquelles les interactions hydrodynamiques deviennent prépondérantes. Il s'agissait du modèle du glissement fondé sur le mécanisme de coulissement forcé des chaînes du fondu (paragraphe 5.3.1), avec l'un ou l'autre modèle de captage (paragraphe 5.3.5). Nous appliquons ici cette approche à la friction élémentaire ci-dessus (équation 5.174) issue du renouvellement du tube.

Nous ne présentons pas le détail des calculs, comme au paragraphe 5.4.3, pour déterminer la transition entre la friction additive choisie et la friction de Stokes: nous utilisons plus simplement le fait, vérifié alors *a posteriori*, que la friction réelle est toujours la plus faible des deux. Ainsi, dans le cas présent, la friction réelle subie par la chaîne N s'écrit:

$$\begin{aligned}\zeta(N) &= \min\{\zeta_{\text{RT}}(N), \zeta_{\text{Stokes}}(N)\} \\ &= \min\left\{K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3}, aN^{1/2}\eta_P\right\} \quad (N \leq P^2)\end{aligned}\quad (5.175)$$

où η_P désigne la viscosité (réelle) du fondu. Si l'on fait l'identification entre la viscosité réelle η_P et l'expression η_P^{rep} issue des modèles de reptation (équation 3.219), alors la transition entre les deux formes de la friction ci-dessus (équation 5.175) s'effectue pour:

$$N = \frac{N_e^2}{K_{\text{RT}}^2} \quad (5.176)$$

L'expression de la friction est donc:

$$\zeta(N) = K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (N \leq N_e^2/K_{\text{RT}}^2, P \geq N_e) \quad (5.177)$$

$$\zeta(N) = K_{\text{RT}}\zeta_0 \frac{N^{1/2}P^3}{N_e^2} \quad (N \geq N_e^2/K_{\text{RT}}^2, P \geq N_e) \quad (5.178)$$

Rappelons que dans le cas d'un fondu non-enchevêtré ($P \leq N_e$), la friction s'écrit (équations 5.96 et 5.97):

$$\zeta(N) = N\zeta_0 \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.179)$$

$$\zeta(N) = N^{3/5}P^{4/5}\zeta_0 \quad (N \geq P^2, P \leq N_e) \quad (5.180)$$

Pour que les expressions concernant le fondu enchevêtré (équations 5.177 et 5.178) et le fondu non-enchevêtré (équations 5.179 et 5.180) coïncident à la transition d'enchevêtrement $P \simeq N_e$, on constate qu'il faut imposer:

$$K_{\text{RT}} \equiv 1 \quad (5.181)$$

Cette valeur de la constante étant désormais fixée, remarquons que la friction du fondu enchevêtré (équations 5.177 et 5.178) correspond exactement à celle obtenue avec le modèle de coulissement forcé et des enchevêtrements binaires (équations 5.105 et 5.106):

$$\zeta(N) = \zeta_0 \frac{NP^3}{N_e^3} \quad (N \leq N_e^2, P \geq N_e) \quad (5.182)$$

$$\zeta(N) = \zeta_0 \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^2} \quad (N \geq N_e^2, N \leq P^2, P \geq N_e) \quad (5.183)$$

Le même raisonnement qu'au paragraphe 5.4.3 fournit donc la friction de Stokes (équation 5.104) pour une chaîne gonflée:

$$\zeta(N) = \frac{N^{3/5} P^{14/5}}{N_e^2} \zeta_0 \quad (N \geq P^2, P \geq N_e) \quad (5.184)$$

Poids moléculaire critique et greffage saturant

Les résultats présentés ci-dessus, issus de la modélisation de la friction à partir du renouvellement du tube, sont donc en accord avec ceux du modèle binaire. En particulier, le poids moléculaire critique

$$N^* = N_e^2 \quad (5.185)$$

y apparaît clairement comme la transition entre deux régimes (équations 5.182 et 5.183).

Le greffage saturant (paragraphe 5.3.5) est en fait également une transition du type Rouse-Stokes et s'explique donc aussi dans le cadre du renouvellement du tube.

Fondu de chaînes longues. Si les chaînes du fondu sont plus grosses que les chaînes greffées ($P > N$), les obstacles fixes N ont un effet plus important à mesure qu'ils sont plus nombreux. Mais puisque leur extension R_N au-dessus de la paroi est très inférieure à la taille R_P des molécules du fondu, leur effet est similaire à celui de chaînes P dont le centre de gravité serait situé en-dessous de la paroi, à une distance de l'ordre de R_P (figure 5.38). Une condition dite *de Stokes*, dans ce cas d'un fondu, correspond donc à une longueur d'extrapolation de l'ordre du rayon de giration des molécules:

$$b \simeq R_P = aP^{1/2} \quad (5.186)$$

Par comparaison avec l'expression de la longueur d'extrapolation en régime de faible greffage (équation 5.53),

$$b = a \frac{N_e}{N\sigma} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}}, \quad (5.187)$$

on retrouve la densité de greffage marquant le début du greffage saturant (équation 5.60):

$$\sigma^* = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.188)$$

Fondu de chaînes courtes Dans le cas où les chaînes du fondu sont de taille inférieure à l'épaisseur de la couche (figure 5.39), une condition dite *de Stokes* conduirait similairement à une longueur d'extrapolation plus faible que l'épaisseur de la couche greffée: le profil de vitesse s'annule au sein même de la couche. Dans ce régime, tous les calculs menés jusqu'ici doivent être modifiés, puisqu'ils évaluent l'effet global de la couche en supposant une vitesse uniforme dans l'épaisseur (c'est-à-dire $b \gg h$). Une détermination du profil de vitesse dans ce régime devrait en outre prendre en compte les corrections de profil de la brosse, de type Milner-Witten-Cates (que nous n'avons pas eu à considérer ici, puisque l'effet concernait toute la brosse). Une détermination du seuil de ce régime est présentée au paragraphe 5.7.2 (équations 5.261 à 5.263).

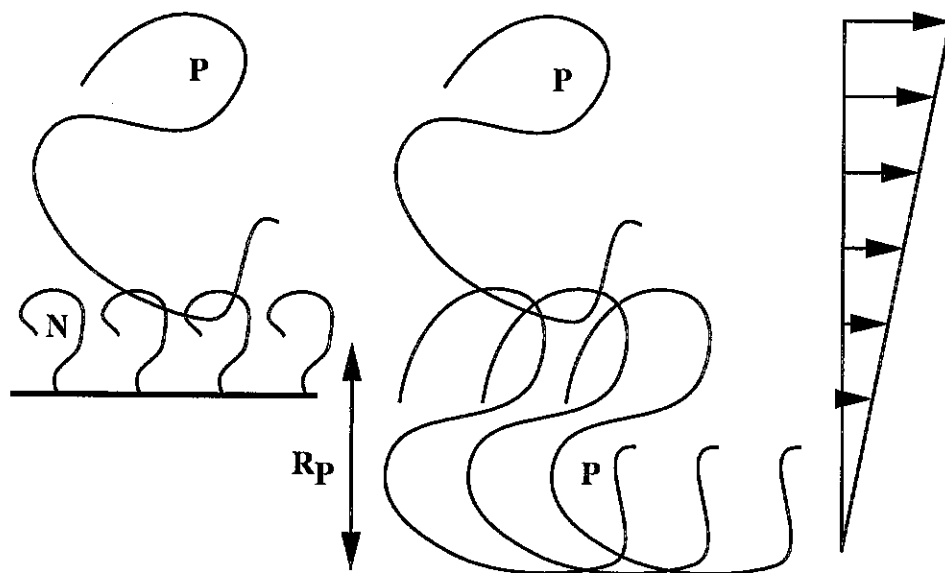


Figure 5.38: Greffage saturant pour $P > N$. Les chaînes greffées N sont présentes jusqu'à une distance R_N de la paroi. Si elles sont suffisamment nombreuses, elles se comportent comme des chaînes P dont le centre de gravité serait situé à une distance R_P en-dessous de l'extrémité de la brosse. Le profil de vitesse s'extrapole donc à zéro à cet endroit-là: la longueur d'extrapolation minimale que l'on puisse obtenir est de l'ordre du rayon de giration R_P des molécules du fondu.

Figure 5.38: Saturated grafting for $P > N$. Grafted chains (N) are present up to a distance R_N from the wall. If they are sufficiently densely grafted, they globally behave like P chains with their centres of gravity located at a distance R_P below the brush outer edge. The velocity profile then extrapolates to zero there: the smallest possible extrapolation length is of the order of the radius of gyration R_P of the melt chains.

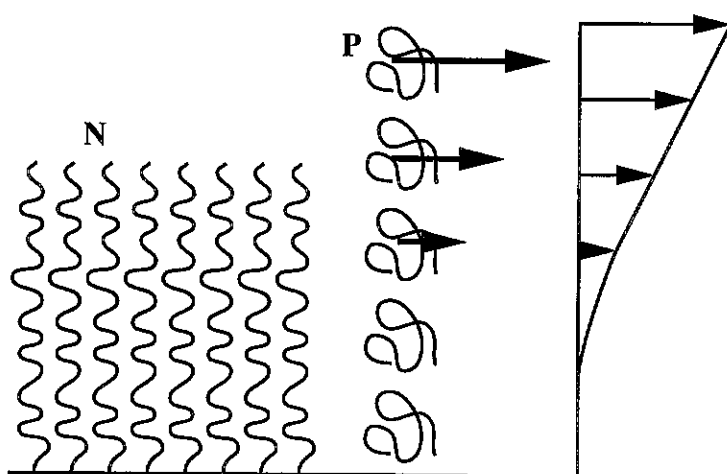


Figure 5.39: Fondu de chaînes courtes ($P < N$). Si le greffage de la brosse est suffisant, le profil de vitesse s'annule au sein même de la brosse.

Figure 5.39: Melt of short chains ($P < N$). If grafting is dense enough, the velocity vanishes within the brush.

5.5.4 Haute vitesse II

L'analyse des conséquences de l'approche "renouvellement du tube" pour les régimes d'écoulement à haute vitesse permet d'étudier le régime marginal et la gamme de vitesses au-delà de V^{**} .

Régime marginal

Le régime marginal (élongation constante dans une large gamme de vitesses, avec des blobs de taille Λ_e) a été décrit en détail au paragraphe 5.3.2, dans l'approche du coulisement forcé. L'essentiel de l'argumentation donnée alors demeure valable dans l'approche "renouvellement du tube". Prenons l'interprétation tige-fleur (figure 5.15).

La fleur, partie de la chaîne proche de l'extrémité libre, subit une force de friction voisine de kT/Λ_e . La tension dans le reste de la chaîne est donc au moins égale à cette valeur. Puisque les blobs du reste de la chaîne (tige) sont au plus de cette taille Λ_e , la friction est fortement réduite: la reptation des chaînes du fondu, à l'origine du renouvellement du tube, n'a cette fois-ci aucun effet sur les fluctuations du tube dans la direction de l'étirement, puisque l'orientation de la chaîne greffée dans chaque blob du tube (selon la direction de l'étirement) ne lui permet pas de donner prise aux fluctuations dans cette direction (figure 5.40).

Dans le régime marginal, comme d'ailleurs à vitesse plus élevée encore¹⁶, la force de friction est de l'ordre de kT/Λ_e , pour les raisons indiquées (tige et fleur). Une description globale en termes de captage ou de renouvellement du tube n'a plus de sens dans ces régimes: elle ne s'applique qu'à la fleur.

¹⁶sauf au-dessus de V_{Rouse} donnée par l'équation 5.201.

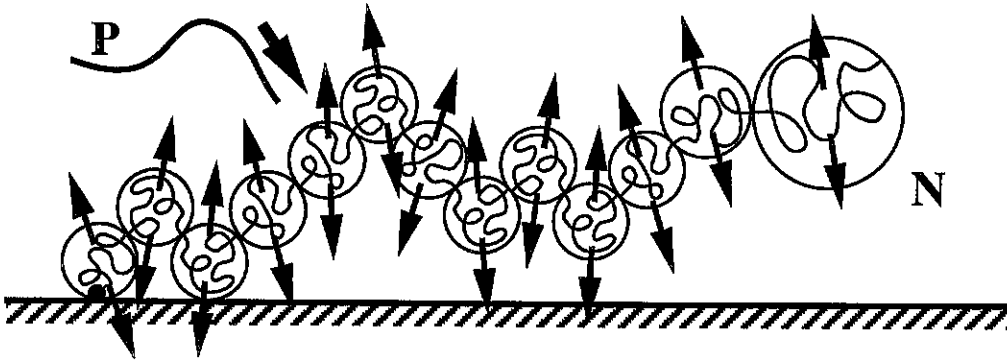


Figure 5.40: Régime marginal. Du fait de l'orientation de la chaîne greffée N dans chaque blob Λ_e selon la direction de l'étirement, l'introduction des chaînes P , par reptation, ne peut conduire qu'à des fluctuations du tube dans les directions perpendiculaires à l'étirement. Corrélativement, la friction (dans le sens de l'écoulement) est très faible.

Figure 5.40: Marginal regime. Since the grafted chain is oriented in the direction of flow inside each blob Λ_e , the reptation of P chains into the blob causes fluctuations only in the directions perpendicular to stretching. Conversely, friction in the direction of flow is weak.

Très haute vitesse

Au paragraphe 5.3.3, dans l'approche du coulisement forcé, nous avons étudié l'effet des hautes vitesses sur le comportement des chaînes, en particulier autour de la vitesse V^{**} qui marque l'impossibilité, pour les chaînes P du fondu, de s'extraire par reptation dans le temps imparti par le mouvement de la chaîne greffée (équation 5.23):

$$V^{**} = \frac{\Lambda_e}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.189)$$

Dans l'approche "renouvellement du tube", cette vitesse particulière marque aussi une transition de comportement des chaînes, que nous précisons maintenant.

Considérons une conformation typique de la chaîne étirée, dans le régime marginal et au-delà (figure 5.41a). Deux blobs Λ_e successifs sont à une abscisse différant de $\Delta x = \Lambda_e$; leur position transversale diffère de Δy . Nous désignons par y l'écart transversal typique de la chaîne par rapport à son point d'attache, en un point situé à une distance x de celui-ci (figure 5.41a). La position transversale est la résultante d'une marche aléatoire ayant pour pas l'écart Δy entre deux blobs successifs:

$$y = \Delta y \left(\frac{x}{\Delta x} \right)^{1/2} \quad (5.190)$$

L'écart de position Δy entre deux blobs successifs résulte de deux effets. D'une part, la chaîne est sous tension (de l'ordre de $f^* = kT/\Lambda_e$). Un écart typique de Δy entre les blobs correspond donc généralement à une force transversale exercée sur l'environnement (figure 5.41b) de l'ordre de:

$$f = f^* \frac{\Delta y}{\Delta x} = kT \frac{\Delta y}{\Lambda_e^2} \quad (5.191)$$

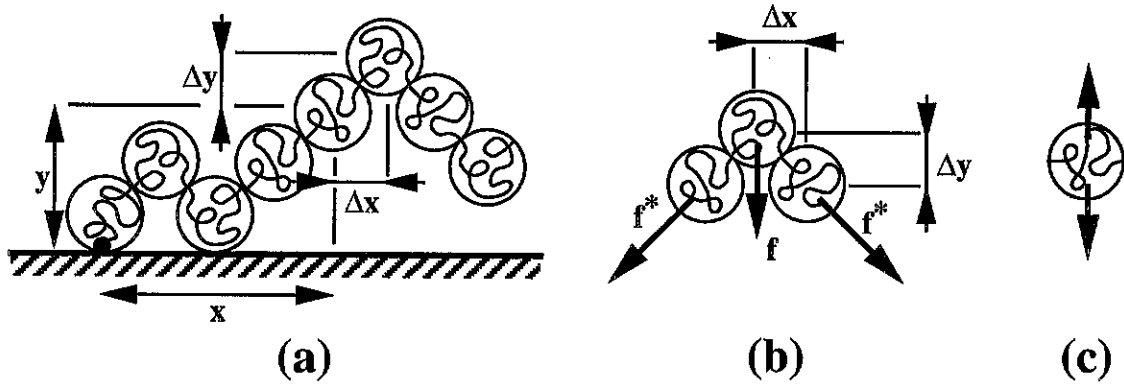


Figure 5.41: Conformation d'une chaîne greffée au-delà de la vitesse V^{**} . (a) Dans la direction de l'étirement, les blobs successifs sont distants de $\Delta x \simeq \Lambda_e$; dans la direction perpendiculaire, les blobs forment une marche aléatoire dont le pas est $\Delta y < \Lambda_e$. (b) Sous l'effet de la tension $f^* \simeq kT/\Lambda_e$ de la chaîne, l'écart transverse Δy des blobs subit une force de rappel f . (c) La reptation des chaînes environnantes a tendance à faire fluctuer les blobs perpendiculairement à l'étirement.

Figure 5.41: Conformation of a grafted chain beyond $V = V^{**}$. (a) In the direction of stretching, the interval between successive blobs is $\Delta x \simeq \Lambda_e$; in the perpendicular direction, the blobs form a random walk of unit steplength $\Delta y < \Lambda_e$. (b) Due to the tension $f^* \simeq kT/\Lambda_e$ of the chain, the transverse interval Δy between blobs is drawn back by a force f . (c) The reptation of neighbouring chains makes the blobs fluctuate perpendicularly to the direction of stretching.

Cette force de rappel limite la fluctuation transversale du blob considéré. L'amplitude maximale de la fluctuation est atteinte lorsque l'énergie élastique $f \Delta y$ est de l'ordre de l'énergie thermique kT , soit lorsque:

$$\Delta y_{\max} \simeq \Lambda_e \quad (5.192)$$

Cette amplitude maximale correspond (équation 5.190) à un rayon de giration transversal de la chaîne non perturbé par rapport à sa valeur au repos:

$$R_{\perp} = y(x = L_{\text{tube}}) = \Lambda_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1/2} = R_N \quad (5.193)$$

Cette amplitude maximale n'est atteinte que si la diffusion qui y conduit (figure 5.41c) a eu le temps de s'effectuer. C'est le cas à faible vitesse, mais pas à grande vitesse. En effet, près du point d'attache, le tube de la chaîne greffée (représenté par des anneaux sur la figure 5.42) est toujours au contact de la paroi. Au cours du mouvement, la chaîne greffée est tirée à travers cet anneau, en même temps que ce même anneau diffuse latéralement. A une distance x du point d'attache, l'anneau correspondant diffuse depuis le temps x/V , et la distance transversale dont il a diffusé s'écrit:

$$y = \left(D(N_e) \frac{x}{V} \right)^{1/2} \quad (5.194)$$

où $D(N_e)$ est la constante de diffusion de l'approche renouvellement du tube (équations 5.172 et 5.181):

$$D(N_e) = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.195)$$

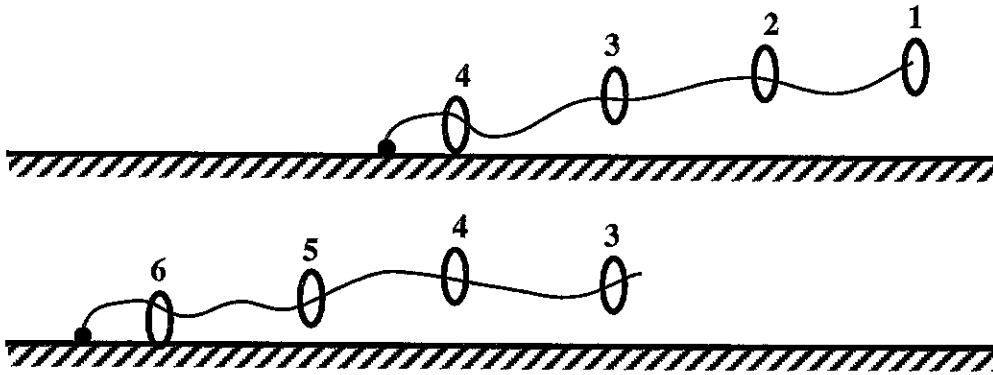


Figure 5.42: Régime à forte vitesse $V > V^{**}$: la diffusion des blobs du tube est limitante par rapport à la force de rappel due à la tension. Deux positions successives des blobs du tube (schématisés par des anneaux) sont représentées. Chacun des blobs du tube diffuse depuis sa position initiale le long de la paroi, pendant l'intervalle de temps où la chaîne greffée coulisse dans ce blob.

Figure 5.42: High velocity regime $V > V^{**}$: the diffusion of the tube blobs is limiting as compared to the chain tension. Two successive positions of the tube blobs (sketched as rings) are represented. Each blob of the tube diffuses from its initial position along the wall, during the time interval when the chain is sliding inside the blob.

Cette diffusion devient le facteur limitant, par rapport au mécanisme de rappel élastique (équations 5.192 et 5.193) lorsque la vitesse V excède la vitesse:

$$V \geq \frac{D(N_e)}{\Lambda_e} = V^{**} \quad (5.196)$$

où V^{**} (équation 5.189) est l'expression calculée à partir du temps de reptation dans l'approche du coulisement forcé. L'extension latérale de la chaîne entière est donc donnée, dans cette gamme de vitesses, par l'expression¹⁷:

$$R_{\perp} = y(x = L_{\text{tube}}) = R_N \left(\frac{V^{**}}{V} \right)^{1/2}, \quad (V^{**} \leq V \leq V^{***}) \quad (5.197)$$

où V^{***} est donnée par:

$$V^{***} = \frac{N}{N_e} V^{**} \quad (5.198)$$

Au-delà de $V \simeq V^{***}$, la chaîne fluctue très peu latéralement:

$$R_{\perp} \simeq \Lambda_e \quad (V \geq V^{***}) \quad (5.199)$$

Elle a donc véritablement une conformation de tronc (droit) et de feuillage (figure 5.43).

¹⁷Cette expression de V^{***} avait déjà été obtenue dans l'approche du coulisement forcé (équation 5.28).

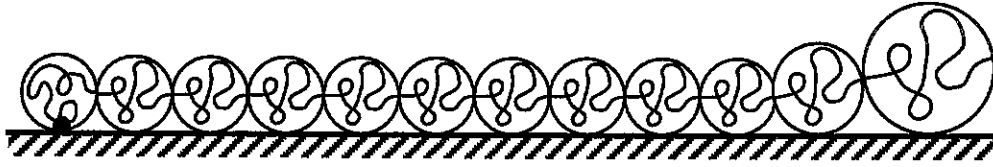


Figure 5.43: Conformation d'une chaîne au-dessus de V^{***} . La tige est maintenant un tronc (droit, non fluctuant), car la diffusion perpendiculaire n'atteint pas la distance d'une largeur de tube Λ_e .

Figure 5.43: Conformation of a chain above V^{***} . The stem is now a straight, non-fluctuating trunk, since perpendicular diffusion does not reach a tube width Λ_e .

Friction de Rouse

A ces très grandes vitesses ($V \geq V^{***}$), la friction provient toujours pour partie de la fleur et pour partie de la tige. La force exercée sur la fleur est de l'ordre de $f^* = kT/\Lambda_e$, comme nous l'avons indiqué plus haut à propos du régime marginal. Quant à la force subie par la tige, il s'agit d'une force de friction de Rouse (régime non-enchevêtré, équation 3.163):

$$F_V^{\text{tige}} \simeq N\zeta_0 V \quad (5.200)$$

La friction sans enchevêtrements est en général négligeable devant celle due aux enchevêtrements; nous n'en avons donc pas parlé jusqu'ici. Mais à des vitesses encore plus élevées que V^{***} , c'est cette friction de Rouse de la tige qui domine sur la friction $f^* = kT/\Lambda_e$ de la fleur. La transition se fait pour la vitesse:

$$V_{\text{Rouse}} = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N_e^{1/2} N} \quad (5.201)$$

5.5.5 Réarrangement des greffons

Les deux mécanismes que nous avons présentés jusqu'ici, celui du coulisement forcé et celui du renouvellement du tube (dans leurs différentes versions), envisagent la friction du fondu sur une chaîne greffée supposée passive, dont la conformation est essentiellement figée.

Un autre mécanisme de relaxation de la contrainte entre la chaîne greffée et le fondu existe cependant: la chaîne greffée peut se réarranger par un mécanisme semblable à la reptation des branchés, que nous avons évoquée à la fin du chapitre 3 (paragraphe 3.4.5). Ce mécanisme de *réarrangement* consiste, pour la chaîne greffée, à se rétracter vers son point d'attache, de manière à pouvoir se réinsérer plus loin dans le fondu qui se déplace. Il a été décrit pour la première fois par de Gennes [66]. La friction à l'œuvre dans ce mécanisme n'est pas connue avec certitude; nous ne développons pas davantage ce sujet.

5.6 Récapitulatif qualitatif sur le modèle des enchevêtrements binaires

Nous avons indiqué, au début de ce chapitre, l'idée qualitative selon laquelle les chaînes greffées agrippent le fondu et réduisent de ce fait son glissement à la surface solide. Depuis

le début de la section 5.3, nous avons développé une modélisation de cette réduction du glissement, à l'aide de deux approches successives:

- le modèle du coulisement forcé dans l'approche des enchevêtrements binaires,
- et l'approche "renouvellement du tube".

Ces deux approches se complètent l'une l'autre. Le second mécanisme (renouvellement du tube) est sans doute plus proche de la réalité que le premier; sur certains points, la compréhension du phénomène est cependant plus claire dans la première approche.

Nous résumons ci-dessous qualitativement les principaux concepts développés jusqu'ici.

- Le mécanisme élémentaire de friction diffère entre les deux approches.
L'image du coulisement forcé des chaînes du fondu [98] autour des chaînes greffées fixes (paragraphe 5.3.1) offre une représentation simple. Ce mécanisme est cependant en tant que tel une mauvaise description de la réalité, puisqu'il ne tient pas compte du mouvement spontané des molécules (reptation résultant de l'agitation thermique). En fait, le coulisement forcé doit être compris comme un effet de dérive par rapport à un "bruit" qui est bien plus important à faible vitesse. Cette interprétation est discutée au paragraphe 5.3.3.
L'image du renouvellement du tube [99, 100, 4] est sans doute beaucoup plus conforme à la réalité (paragraphe 5.5.2). Les chaînes du fondu vont et viennent (mouvement de reptation) au voisinage de la chaîne greffée. Elles la font ainsi fluctuer localement, c'est-à-dire qu'elles font fluctuer son tube. Cette fluctuation est assimilable à une friction si un mouvement est imposé (théorème de fluctuation-dissipation ou relation d'Einstein).
- On a initialement une liberté de choix dans chacune de ces deux approches. Pour le coulisement forcé, on a quelque latitude dans le choix du captage (nombre moyen de chaînes du fondu qui sont forcées de coulisser autour de chaque chaîne greffée, voir le paragraphe 5.3.5). Pour le renouvellement du tube, il y a un coefficient multiplicatif à ajuster (paragraphe 5.5.2).
Dans les deux cas, on s'appuie sur les résultats connus pour la friction de chaînes plus courtes (non-enchevêtrées) pour fixer ces paramètres (paragraphe 5.4.3 et paragraphe 5.5.3 respectivement): l'expression de la friction à la limite d'enchevêtrement pour le régime non-enchevêtré (résultats connus) et pour le régime enchevêtré (modèles présentés), doit en effet coïncider.
- Cette démarche permet de préciser le régime dans lequel les interactions hydrodynamiques sont négligeables (régime de Rouse) et celui où elles déterminent la forme de la friction (régime de Stokes). La notion de poids moléculaire critique [1], introduite initialement dans l'approche des enchevêtrements binaires (paragraphe 5.3.5) émerge naturellement de cette discussion (paragraphe 5.5.3).
- La notion de greffage saturant [2] est très parlante dans le cadre du concept de captage (paragraphe 5.3.4). Sa justification dans l'approche "renouvellement du tube" [4] est peut-être moins immédiatement convaincante (paragraphe 5.5.3).

- Le concept de régime marginal [97] est central dans l'interprétation des données expérimentales. Dans l'une et l'autre approches (modèle binaire et renouvellement du tube), l'interprétation "tige-fleur" [114, 102] est nécessaire pour une véritable justification (paragraphe 5.3.2 et figure 5.15).
- La vitesse V^{**} [2] marque le début d'un régime dans lequel le modèle du coulisement forcé ne fournit plus d'image claire du comportement des chaînes greffées (paragraphe 5.3.3). Seule l'approche "renouvellement du tube" [4] permet de décrire leur étirement progressif (paragraphe 5.5.4), en intégrant l'image "tige-fleur" [114, 102]. L'étirement progressif a lieu entre V^{**} et V^{***} [4]; la friction devient de type Rouse non-enchevêtré lorsque la vitesse dépasse V_{Rouse} [97]. La chaîne s'étire alors progressivement depuis sa conformation marginale (blobs de taille $\Lambda_e = aN_e^{1/2}$) jusqu'à sa conformation totalement étirée (blobs de taille a monomérique) pour une vitesse de l'ordre de V_3 .
- Enfin, le mécanisme de réarrangement des greffons (paragraphe 5.5.5) n'est décrit par aucune de ces deux approches *stricto sensu*. En effet, elles s'attachent toutes deux à décrire la friction sur des chaînes greffées supposées immobiles et rigides.

Par la suite, nous désignerons ces deux approches, largement complémentaires l'une de l'autre comme nous venons de le montrer, sous le terme de *modèle des enchevêtrements binaires*.

5.7 Comparaison avec d'autres modèles

5.7.1 Autres modèles disponibles

D'autres modèles de friction, fondés sur le mécanisme de renouvellement du tube ou non, ont été proposés. Nous en indiquons quelques-uns ci-dessous.

Modèle de Klein

L'expression originale de la diffusion par renouvellement du tube (équations 5.172 et 5.174 avec $K_{\text{RT}} = 1$) s'écrit:

$$D_{\text{RT}}(N) = D_0 \cdot \frac{N_e^3}{NP^3} \cdot \frac{1}{K_{\text{RT}}} \quad (K_{\text{RT}} = 1) \quad (5.202)$$

Klein a suggéré de modifier cette expression en tenant compte d'une certaine corrélation entre les sauts latéraux élémentaires de la chaîne [118]. Dans le cas qu'il considère ($P < N$), cette corrélation correspond à une diffusion augmentée du facteur:

$$K_{\text{RT}}^{-1} = P^{1/2}, \quad (5.203)$$

égal au nombre de contacts entre la chaîne N et une chaîne P . Le coefficient de friction correspondant à ce choix s'écrit:

$$\zeta_{\text{RT}}^{\text{Klein}} = \zeta_0 \frac{P^{5/2} N}{N_e^3} \quad (P < N) \quad (5.204)$$

Modèle de Monfort, Marin et Monge

Une approche similaire a été suivie par Monfort, Marin et Monge [119], mais ils ont indiqué que les $P^{1/2}$ contacts entre la chaîne N et une chaîne P devaient conduire à un facteur de réduction différent:

$$K_{RT}^{-1} = \frac{P}{N_e^2}, \quad (5.205)$$

ce qui correspond à la force de friction:

$$\zeta_{RT}^{\text{Monfort}} = \zeta_0 \frac{P^{2,4} N}{N_e} \quad (P < N) \quad (5.206)$$

Ici, l'exposant 2,4 provient du fait que dans l'expression initiale (équation 5.202), les auteurs ont conservé l'exposant réel 3,4, plutôt que l'exposant 3 de la reptation.

Discussion

Les modèles ci-dessus sont incomplets ou incorrects, puisqu'ils sont incompatibles avec les résultats connus pour la friction dans un fondu non-enchevêtré qui s'écrivent (équations 5.96 et 5.97):

$$\zeta = N\zeta_0 \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.207)$$

$$\zeta \simeq R_N \eta_P \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 \quad (N^{1/2} \geq P \leq N_e) \quad (5.208)$$

On constate en effet que les équations 5.204 et 5.206 ne coïncident pas avec ces expressions pour $P = N_e$ (limite du régime enchevêtré).

Modèle des enchevêtrements binaires corrélés

Le modèle proposé par Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102] s'appuie, quant à lui, sur le mécanisme de coulissement forcé présenté à la section 5.3. Les auteurs calculent le captage comme le nombre d'enchevêtrements le long de la chaîne greffée, divisé par le nombre moyen f de blobs de taille Λ_e de la chaîne, traversés par chaque chaîne P :

$$X = \frac{N/N_e}{f} \quad (5.209)$$

Il s'agit en effet de prendre ainsi en compte une corrélation entre le relâchement d'une contrainte en plusieurs points, lorsqu'elle est due à la même chaîne. Le nombre de blobs communs s'écrit:

$$f = \left(\frac{\min\{N, P\}}{N_e} \right)^{1/2} \quad (5.210)$$

Le captage est donc donné par les formules suivantes:

$$X = \frac{N^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.211)$$

$$X = \frac{N}{P} \frac{P^{1/2}}{N_e^{1/2}} \quad (P \leq N) \quad (5.212)$$

Le coefficient de friction s'écrit donc:

$$\zeta_{\text{bin.cor.}} = \frac{N^{1/2} P^3}{N_e^{5/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.213)$$

$$\zeta_{\text{bin.cor.}} = \frac{NP^{5/2}}{N_e^{5/2}} \quad (P \leq N) \quad (5.214)$$

On constate que l'équation 5.214 ci-dessus est compatible, pour $P = N_e$, avec l'équation 5.207 correspondant au cas du fondu non-enchevêtré. Elle correspond en effet à un cas particulier ($x = 5/2$) de l'équation 5.107, générique pour les modèles de captage (voir page 270).

Nous pensons cependant que l'expression du captage (équation 5.209) est mal justifiée dans ce modèle. Pour $P \geq N$, en effet, la constante de diffusion correspondante s'écrit, pour la chaîne entière:

$$D = D_0 \frac{N_e^{5/2}}{P^3 N^{1/2}} \quad (P \geq N) \quad (5.215)$$

Si l'on traduit cette approche en termes de renouvellement du tube, cela signifie qu'il y a X événements indépendants de reptation de chaînes du fondu, en un temps $T_{\text{rep}}(P)$, et que la constante de diffusion D_f des f blobs concernés par chacun de ces événements s'écrit:

$$D_f = X D = \frac{\Lambda_e^2}{T_{\text{rep}}(P)} \quad (5.216)$$

Cela signifie donc qu'au cours d'un seul événement de reptation d'une chaîne P , de durée T_{rep} environ, les f blobs concernés de la chaîne N migrent d'une distance Λ_e dans la même direction. On doit donc supposer que la chaîne P , dans chacun de ces f blobs, passe toujours du même côté de la chaîne N , de façon à ce que son retrait fasse migrer les blobs dans la même direction. Autant la corrélation temporelle de la relaxation du brin de chacun de ces f blobs qui appartient à la même chaîne P ne fait pas de doute, autant cette corrélation de conformation dans chacun des blobs paraît bien surprenante, puisque toutes les chaînes considérées sont de statistique gaussienne, donc markovienne (sans mémoire) ¹⁸.

Ainsi, la justification de l'expression 5.213 du coefficient de friction, donnée par les auteurs, apparaît incomplète. Cependant, cela n'interdit pas que l'expression proposée, pour la friction (équations 5.214 et 5.213) et pour la constante de diffusion (équation 5.215), puisse être valable, justifiée par d'autres arguments. Le seul moyen de trancher entre ce modèle des enchevêtrements binaires corrélés [102] et celui des enchevêtrements binaires, est de les confronter aux résultats expérimentaux disponibles.

Les prédictions de ce modèle, en incluant les régimes de Stokes ¹⁹, sont indiquées sur la figure 5.44.

¹⁸Notons que nous considérons ici les basses vitesses: le mouvement de la chaîne N par rapport au fondu ne peut intervenir dans ce jeu des conformations tant que l'on est en-deçà de la vitesse V^{**} , puisque la chaîne P effectue une reptation complète avant même d'avoir été entraînée sur une distance Λ_e .

¹⁹Le régime de réarrangement de la chaîne greffée est également indiqué; nous le commentons à la section 5.5.5.

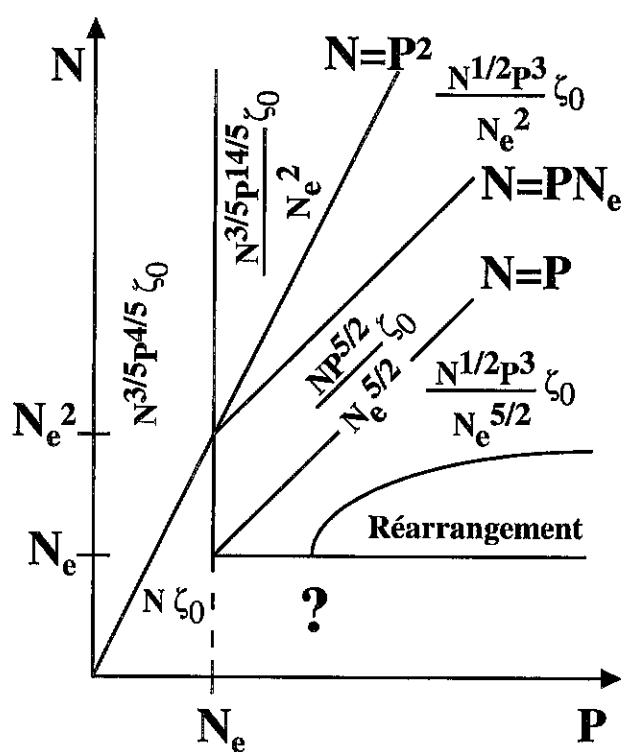


Figure 5.44: Friction entre une chaîne N et un fondu de chaînes P à basse vitesse, dans le modèle binaire corrélé.

Figure 5.44: Friction between an N chain and a melt of P chain at low velocities.

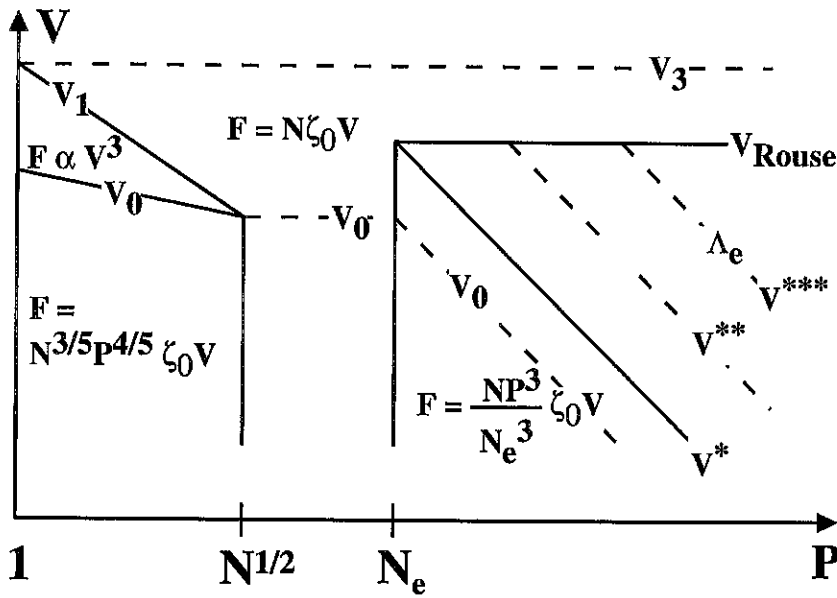


Figure 5.45: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour $N_e \leq N \leq N_e^2$. Friction de Stokes pour de courtes chaînes P de fondu (chaînes greffées gonflées), friction de Rouse pour des chaînes P intermédiaires et aux grandes vitesses, friction du modèle binaire pour des chaînes longues ($P \geq N$) à basse vitesse, et friction constante du régime marginal aux vitesses intermédiaires.

Figure 5.45: Predictions of the binary model for $N_e \leq N \leq N_e^2$. Stokes friction for short P melt chains (swollen grafted chains), Rouse friction for intermediate P chains at high velocities, friction of the binary model for long chains ($P \geq N$) at low velocities, constant friction (marginal regime) at intermediate velocities.

5.7.2 Prédications du modèle des enchevêtrements binaires

Afin de pouvoir tester le modèle des enchevêtrements binaires (ou de renouvellement du tube dans la version présentée ici) et celui des enchevêtrements binaires corrélés [102], nous présentons maintenant les prédictions qu'ils permettent de formuler. Nous ne donnons pas le détail des calculs correspondants: ils ont été présentés dans les sections précédentes, ou leur sont analogues, et nous y renvoyons chaque fois.

Nous présentons successivement les prédictions à une chaîne (faible densité de greffage), l'effet du greffage dans la gamme $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$ en fonction de la vitesse, et les régimes pour tout P en fonction du greffage.

Friction sur une chaîne

Puisque le seuil $N \simeq N_e^2$ est inaccessible (paragraphe 5.4.6), plaçons-nous dans le cas d'une chaîne greffée N vérifiant:

$$N_e \leq N \leq N_e^2 \quad (5.217)$$

Nous faisons varier la longueur P des chaînes du fondu depuis le solvant athermal ($P = 1$) jusqu'à $P = N_e^2$.

Les différents régimes sont présentés sur la figure 5.45. Pour $P \leq N^{1/2}$, la chaîne greffée est gonflée (équation 5.93), la friction est de type Stokes (équation 5.97):

$$F_V \simeq R_N \eta_P V \simeq N^{3/5} P^{4/5} \zeta_0 V \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.218)$$

L'étirement de la chaîne commence pour $F_V \simeq kT/R_N$, soit:

$$V = V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N^{6/5} P^{3/5}} \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.219)$$

Comme la dépendance de cette force de friction par rapport à N est moindre qu'une dépendance linéaire, l'étirement de cette chaîne est rapide au-delà de $V = V_0$ et la force augmente rapidement (équation 5.70):

$$F_V \propto V^3 \quad (V_0 \leq V \leq V_1) \quad (5.220)$$

L'étirement redevient linéaire pour $V = V_1$, lorsque les blobs sont de nouveau gaussiens ($g \leq P^2$) et que la friction est de type Rouse avec $F_V = N \zeta_0 V$ (équation 5.96):

$$V_1 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{NP} \quad (P \leq N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.221)$$

L'étirement linéaire se poursuit jusqu'à extension complète de la chaîne ($L = Na$) pour la vitesse:

$$V_3 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N} \quad (5.222)$$

Si l'on considère maintenant des chaînes P plus longues, mais non encore enchevêtrées ($N^{1/2} \leq P \leq N_e$), les choses sont plus simples, car la friction sur la chaîne greffée, gaussienne dans ce régime (équation 5.93), est toujours de type Rouse (équation 5.96):

$$F_V = N \zeta_0 V \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.223)$$

$$b = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.224)$$

L'étirement commence lorsque la vitesse atteint:

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{1}{N^{3/2}} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.225)$$

L'élongation se poursuit progressivement jusqu'à étirement complet, réalisé pour la même vitesse V_3 (équation 5.222).

Dans le régime enchevêtré ($P \geq N_e$), l'ensemble des prédictions a déjà été donné dans les sections précédentes de ce chapitre. Du point de vue microscopique, différentes vitesses marquent les étapes de l'élongation des chaînes greffées: début d'élongation à V_0 (équation 5.56), début du régime marginal à V^* (équation 5.58), confinement progressif de la couche à partir de V^{**} (équation 5.189) et jusqu'à V^{***} (équation 5.198), puis prééminence de la friction de la tige (partie étirée de la chaîne) à partir de V_{Rouse} (équation 5.201), enfin étirement complet au-delà de V_3 (équation 5.222 ci-dessus). Remarquons que $V^* = V_{\text{Rouse}}$ pour $P = N_e$. De plus, les chaînes pas trop longues ne passent pas par

tous ces régimes (figure 5.45): le régime totalement confiné ($V^{***} \leq V \leq V_{\text{Rouse}}$) est absent pour $P \leq N_e^{1/3} N^{2/3}$ (passage direct du confinement partiel à la prééminence de la tige); le régime de confinement progressif ($V^* \leq V \leq V^{***}$) est absent également pour $P \leq N_e^{2/3} N^{1/3}$ (passage direct du régime marginal à la prééminence de la tige).

Parmi ces différentes vitesses, seules V^* et V_{Rouse} sont observables. En effet, la friction s'écrit:

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*) \quad (5.226)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}) \quad (5.227)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V) \quad (5.228)$$

La longueur d'extrapolation correspondante s'écrit, pour une densité de greffage σ :

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*) \quad (5.229)$$

$$b = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}) \quad (5.230)$$

$$b = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V) \quad (5.231)$$

Effet du greffage pour $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$

Nous nous plaçons dans le régime enchevêtré, avec des chaînes du fondu plus longues que les chaînes greffées ($P \geq N$). L'effet du greffage a déjà été décrit au paragraphe 5.4.2. Nous rappelons seulement les résultats, présentés sur la figure 5.46.

On a deux densités de greffage critiques ²⁰:

$$\sigma^* = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \quad (5.232)$$

$$\sigma^{**} = \frac{1}{P^{1/2}} \quad (5.233)$$

Les chaînes greffées commencent à s'étirer à la vitesse V_0 et le régime marginal commence à V^* :

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \frac{N_e^3}{P^3 N^{3/2}} \quad (\sigma \leq \sigma^*) \quad (5.234)$$

$$V_0 = \frac{a}{\tau_0} \sigma \frac{N_e^2}{P^{5/2} N^{1/2}} \quad (\sigma \geq \sigma^*) \quad (5.235)$$

$$V^* = \frac{a}{\tau_0} \frac{N_e^{5/2}}{P^3 N} \quad (\sigma \leq \sigma^*) \quad (5.236)$$

$$V^* = \frac{a}{\tau_0} \sigma \frac{N_e^{3/2}}{P^{5/2}} \quad (\sigma \geq \sigma^*) \quad (5.237)$$

$$(5.238)$$

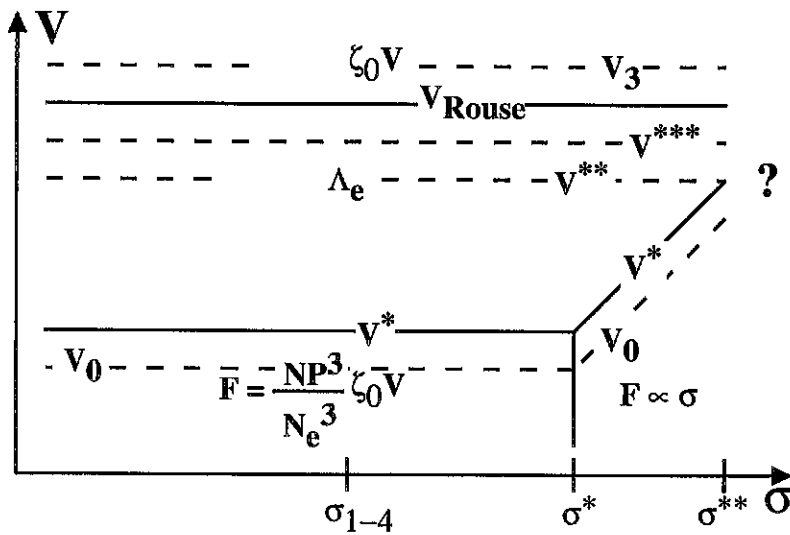


Figure 5.46: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$. Friction du modèle binaire à basse vitesse ($V \leq V^*$) et à faible densité de greffage ($\sigma \leq \sigma^*$), greffage saturant pour $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$, friction constante dans le régime marginal aux vitesses intermédiaires, friction de Rouse aux grandes vitesses ($V \geq V_{\text{Rouse}}$).

Figure 5.46: Predictions of the binary model for $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$. Friction of the binary model at low velocities ($V \leq V^*$) and grafting densities ($\sigma \leq \sigma^*$), saturated grafting for $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$, constant friction (marginal regime) at intermediate velocities, Rouse friction at high velocities ($V \geq V_{\text{Rouse}}$).

Les autres vitesses critiques sont inchangées: confinement progressif de la couche à partir de V^{**} (équation 5.189) et jusqu'à V^{***} (équation 5.198), puis prééminence de la friction de la tige (partie étirée de la chaîne) à partir de V_{Rouse} (équation 5.201), enfin étirement complet au-delà de V_3 (équation 5.222 ci-dessus).

Comme précédemment, seules les vitesses V^* et V_{Rouse} correspondent à un changement de comportement macroscopique; la densité de greffage σ^* correspond au début de la saturation:

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.239)$$

$$F_V = \frac{P^{5/2}}{N_e^2} \frac{1}{\sigma} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.240)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.241)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.242)$$

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.243)$$

$$b_{\text{saturant}} = aP^{1/2} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.244)$$

$$b_{\text{marginal}} = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.245)$$

$$b_{\text{Rouse}} = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.246)$$

Comportement à très haute densité de greffage

Notons que le régime marginal disparaît à partir de $\sigma = \sigma^{**}$ (équation 5.233). Le comportement exact de la couche greffée aux densités de greffage plus importantes n'est pas clair pour l'instant. Cependant, il est possible d'en préciser quelques éléments. Lorsqu'on atteint V^{**} , les chaînes du fondu n'ont plus le temps de coulisser et limitent les fluctuations latérales des chaînes greffées (paragraphe 5.5.4). Par ailleurs, puisqu'on n'a pas encore atteint le régime marginal lorsque $V = V^{**}$, les blobs Λ des chaînes greffées sont pour l'instant toujours plus gros que la taille Λ_e du tube d'Edwards (paragraphe 5.3.2). Il doit donc se produire, pour une vitesse V_{eff}^* au plus égale à V^{**} , un étirement brusque des chaînes greffées²¹. Une description précise du comportement des chaînes greffées à ces très hautes densités de greffage n'est pas disponible à ce jour. Il semble cependant qu'à haute vitesse, le fondu doive adopter un comportement d'élastomère vis-à-vis des chaînes greffées. Deux ingrédients, dus à Ajdari, Brown et de Gennes [120], seront sans doute essentiels pour une telle description:

- Puisque la reptation des chaînes du fondu n'est plus assez rapide, la relaxation de la chaîne greffée, quoique très lente (la reptation est entravée par le greffage, voir le paragraphe 5.3.1) devrait être le seul moyen de relaxer les contraintes entre le fondu et la chaîne greffée.

²⁰La densité de greffage σ^{**} correspond à l'égalité de V^* et de V^{**} (équations 5.237 et 5.189).

²¹La vitesse V^{**} a un sens physique indépendant des chaînes greffées. En effet, $V^{**} = \Lambda_e/T_{\text{rep}}(P)$.

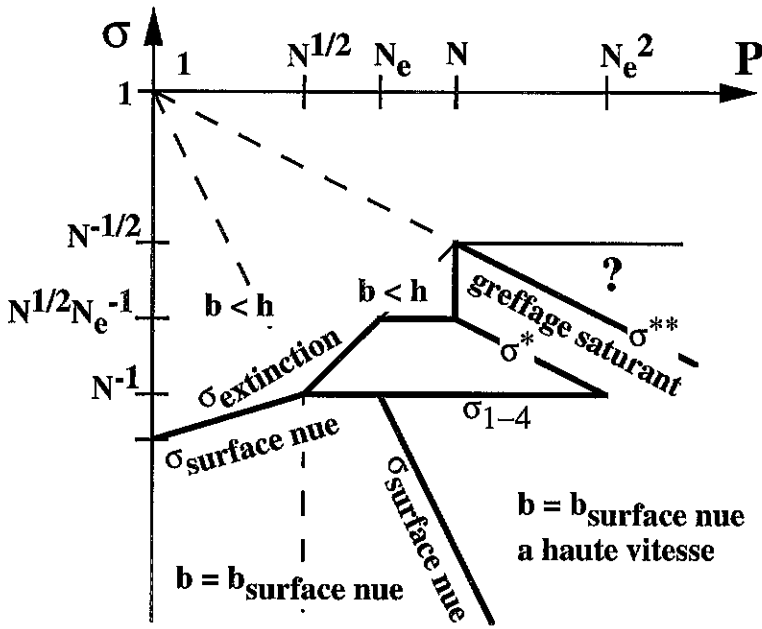


Figure 5.47: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour $N_e \leq N \leq N_e^2$. En fonction de la longueur des chaînes P du fondu et de la densité de greffage σ , le comportement de la surface greffée sous cisaillement diffère. En-dessous de $\sigma_{\text{surface nue}}$, la paroi a un effet dominant. Au-dessus de $\sigma_{\text{extinction}}$, la vitesse s'annule dans la couche. La saturation du greffage intervient au-dessus de σ^* . Le comportement à grande vitesse n'est pas connu au-dessus de σ^{**} .

Figure 5.47: Predictions of the binary model for $N_e \leq N \leq N_e^2$. The behaviour of the sheared grafted surface depends on the length P of the melt chains and on the grafting density σ . Below $\sigma_{\text{surface nue}}$ ("bare surface"), the wall influence is dominant. Above $\sigma_{\text{extinction}}$, the velocity vanishes inside the grafted layer. Grafting saturates above σ^* . The behaviour at high velocities is not known above σ^{**} .

- En fait, on peut aussi envisager un "mécanisme de halage" [120]: tractée depuis la paroi, la chaîne N s'extraît du fondu, relaxe rapidement puis se réintroduit dans la matrice, tout cela en un processus répété.

Effet combiné du greffage et de la longueur des chaînes du fondu

En utilisant le diagramme des conformations de la brosse qui avait été présenté au paragraphe 4.3.1 (figure 4.9), nous indiquons maintenant son comportement sous cisaillement, en fonction de la densité de greffage σ et de la longueur P des chaînes du fondu. Nous nous restreignons au cas $N_e \leq N \leq N_e^2$. Les différents régimes sont présentés sur la figure 5.47; un certain nombre de régimes et de limites sont repris du diagramme de la figure 4.9.

Comportement de surface nue Tout d'abord, à très basse densité de greffage, la surface se comporte comme une surface nue et lisse (non greffée), dans le sens idéal du paragraphe 5.1.1. La longueur d'extrapolation est donc donnée par la valeur $b_{\text{surface nue}}$

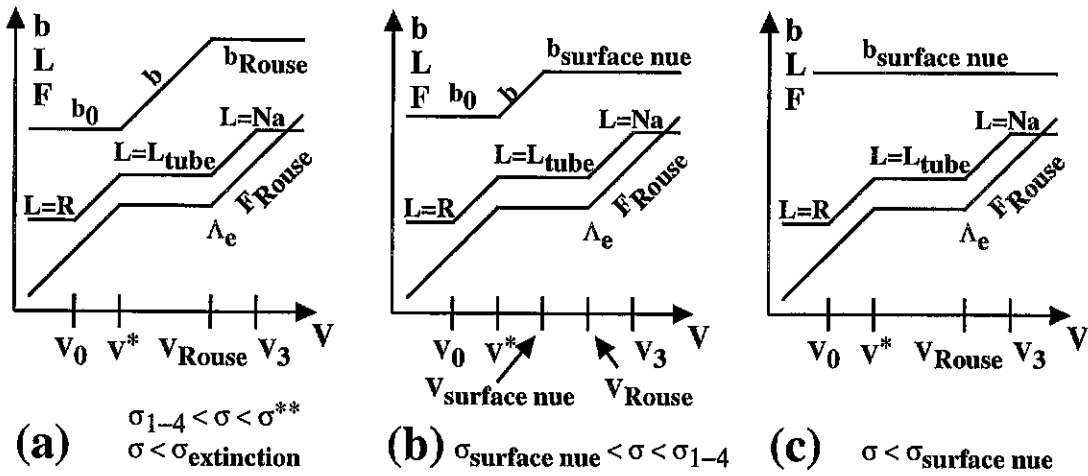


Figure 5.48: Prédications du modèle binaire et du renouvellement du tube, pour $N_e \leq N \leq N_e^2$. Pour $\sigma \leq \sigma_{\text{extinction}}$ et $\sigma \leq \sigma^{**}$, le comportement de chaque chaîne sous l'effet de l'écoulement (longueur L des chaînes et force F_V exercée) est qualitativement le même quelle que soit la densité de greffage. En revanche, la friction de la paroi solide elle-même peut se faire sentir si la densité de greffage n'est pas très importante; la longueur d'extrapolation ne dépend alors plus des caractéristiques des chaînes. (a) Comportement classique. (b) La paroi est dominante pour $V \geq V_{\text{surface nue}}$. (c) La paroi est toujours dominante.

Figure 5.48: Predictions of the binary model for $N_e \leq N \leq N_e^2$. For $\sigma \leq \sigma_{\text{extinction}}$ and $\sigma \leq \sigma^{**}$, the behaviour of each grafted chain subjected to the flow (length L , force F_V) is qualitatively identical, whatever the value of the grafting density. But the friction due to the solid wall itself plays a role if the grafting density is low; the extrapolation length then does not depend any more on the chain characteristics. (a) Classical behaviour. (b) The wall effect is dominant for $V \geq V_{\text{surface nue}}$. (c) The wall effect is dominant for all velocities.

dans ce régime. Pour un fondu non-enchevêtré:

$$b = b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta_P}{\eta_0} = aP \quad (\sigma \leq \sigma_{\text{surface nue}}, P \leq N_e) \quad (5.247)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \sigma_{2-3} = \frac{P^{2/5}}{N^{6/5}} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (5.248)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \sigma_{1-4} = \frac{1}{N} \quad (N^{1/2} \leq N_e) \quad (5.249)$$

Pour un fondu enchevêtré:

$$b = b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta_P}{\eta_0} \quad (\sigma \leq \sigma_{\text{surface nue}}, P \geq N_e) \quad (5.250)$$

$$\sigma_{\text{surface nue}} = \frac{1}{N} \frac{N_e^3}{P^3} \quad (P \geq N_e) \quad (5.251)$$

Dans ce régime, même si la surface se comporte globalement comme une surface non greffée, les chaînes N présentes subissent la force et l'étirement décrit plus haut: c'est seulement leur friction qui est négligeable devant celle de la paroi (figure 5.48c).

Comportement de densité de greffage modérée Le comportement des chaînes qui a été décrit plus haut pour une faible densité de greffage s'applique (équations 5.239, 5.241 et 5.242):

$$F_V = \frac{NP^3}{N_e^3} \zeta_0 V \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.252)$$

$$F_V = \frac{kT}{aN_e^{1/2}} \quad (V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.253)$$

$$F_V = N\zeta_0 V \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.254)$$

A faible vitesse, la longueur d'extrapolation est donnée par l'équation 5.243, comme indiqué plus haut. Mais à plus forte vitesse, dans le régime marginal, la longueur d'extrapolation augmente (équation 5.245). Si la densité de greffage n'est pas trop importante, et en pratique pour

$$\sigma \leq \sigma_{1-4} = \frac{1}{N}, \quad (5.255)$$

la longueur d'extrapolation b peut atteindre sa valeur correspondant à la surface nue (équation 5.250), pour une certaine valeur $V_{\text{surface nue}}$ de la vitesse:

$$V_{\text{surface nue}} = \frac{a}{\tau_0} \frac{\sigma}{N_e^{1/2}} \quad (5.256)$$

Ainsi, le comportement des chaînes est toujours le même, mais la surface dans son ensemble se comporte comme en absence de chaînes greffées au-dessus de $V_{\text{surface nue}}$ (figure 5.48b).

Les prédictions pour la longueur d'extrapolation sont donc finalement les suivantes:

$$b = \frac{aN_e}{\sigma N} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (V \leq V^*, \sigma \leq \sigma^*) \quad (5.257)$$

$$b_{\text{marginal}} = \frac{N_e^{1/2}}{\sigma} \frac{a^3 \eta_P}{kT} \quad \begin{cases} V^* \leq V \leq V_{\text{Rouse}}, & \sigma_{1-4} \leq \sigma \leq \sigma^{**} \\ V^* \leq V \leq V_{\text{surface nue}}, & \sigma \leq \sigma_{1-4} \end{cases} \quad (5.258)$$

$$b_{\text{surface nue}} = a \frac{\eta_P}{\eta_0} \quad (V_{\text{surface nue}} \leq V, \sigma \leq \sigma_{1-4}) \quad (5.259)$$

$$b_{\text{Rouse}} = \frac{1}{\sigma N} \frac{a^2 \eta_P}{\zeta_0} \quad (V_{\text{Rouse}} \leq V, \sigma_{1-4} \leq \sigma \leq \sigma^{**}) \quad (5.260)$$

Extinction de la vitesse dans la couche Lorsque les chaînes du fondu sont plus courtes que celles de la surface ($P \leq N$), il est des situations où le profil de vitesse s'annule non pas au-delà de la paroi solide, mais dans la couche elle-même. Le calcul détaillé de la pénétration du profil de vitesse dans la couche ne peut pas être mené pour l'instant, avec la description en lois d'échelle de la statique de la brosse, que nous avons utilisée ici. En effet, un profil parabolique étant moins dense que le profil des lois d'échelle à l'extrémité de la brosse, la friction doit être moindre. Une étude plus précise serait nécessaire.

Nous indiquons ici simplement la densité de greffage à partir de laquelle le profil de vitesse s'éteint au sein même de la couche: il suffit de déterminer à partir de quel moment la longueur d'extrapolation calculée par les méthodes précédentes devient de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

Si les chaînes greffées sont gonflées ($P \leq N^{1/2}$), la longueur d'extrapolation $b = aP$ de la surface nue (équation 5.247) est déjà inférieure au rayon de giration des chaînes $R = aN^{3/5}P^{-1/5}$. Ainsi, en un certain sens, on est déjà dans le régime d'extinction de la vitesse dans la couche, même aux densités de greffage infiniment petites. En fait, la couche n'est pas continue (c'est le régime champignons pour $\sigma \leq \sigma_{2-3}$); la longueur d'extrapolation $b = aP$ est donc comptée à partir de la paroi solide, même s'il est vrai que le profil s'annule aussi à l'intérieur des chaînes (en réalité, le profil de vitesse ne peut donc pas être considéré comme uniforme près de la surface). Mais lorsque $\sigma \simeq \sigma_{2-3}$ (couche tout juste continue), la même longueur d'extrapolation est comptée à partir du sommet de la brosse. Par convention, nous dirons que le profil de vitesse s'annule dans la couche à partir du moment où elle est continue ($\sigma \simeq \sigma_{2-3}$).

Pour un fondu de chaînes un peu plus longues ($N^{1/2} \leq P \leq N_e$), la longueur d'extrapolation est donnée par l'équation 5.224, et pour $N_e \leq P \leq N$ (fondu enchevêtré), elle est donnée par la relation 5.229. Ces équations, et la convention retenue pour $P \leq N^{1/2}$, permettent d'écrire la densité de greffage au-dessus de laquelle le profil de vitesse s'éteint au sein de la couche:

$$\sigma_{\text{extinction}} = \sigma_{2-3} = \frac{P^{2/5}}{N^{6/5}} \quad (P \leq N^{1/2}) \quad (5.261)$$

$$\sigma_{\text{extinction}} = \sigma_{3-4} = \frac{P}{N^{3/2}} \quad (N^{1/2} \leq P \leq N_e) \quad (5.262)$$

$$\sigma_{\text{extinction}} = \frac{N_e}{N^{3/2}} \quad (N_e \leq P \leq N) \quad (5.263)$$

L'extinction de la vitesse du fondu au sein de la couche greffée (valable pour un fondu de chaînes courtes, $P \leq N$), a pour pendant le greffage saturant pour un fondu de chaînes plus longues.

Greffage saturant L'effet du greffage, et en particulier le greffage saturant, a été détaillé plus haut (équations 5.232 à 5.246): la saturation du greffage intervient pour des densités de greffage comprises entre σ^* et σ^{**} . Elle n'apparaît que pour un fondu de chaînes longues $P \geq N$.

5.7.3 Prédications du modèle binaire corrélé

Nous ne détaillons pas les calculs pour ce modèle: les différents éléments ont déjà été présentés. On se référera aux figures 5.49 à 5.52 pour un aperçu global des régimes.

La figure 5.49 décrit les régimes de friction à basse vitesse. Les régimes non-enchevêtrés ($P \leq N_e$) et le régime marginal ($V \geq V^*$) sont identiques au cas de l'autre modèle (figure 5.45). Nous avons déjà indiqué qu'ils ne devaient pas dépendre du modèle.

La figure 5.50 indique les régimes d'étirement en fonction de la densité de greffage, pour $P \geq N$. La double ligne indique une discontinuité de réponse (transition d'étirement des chaînes). Comme nous l'avons indiqué, le régime du greffage saturant ($\sigma \geq \sigma^*$) ne dépend pas non plus du modèle (voir la figure 5.46).

La figure 5.51 indique les densités de greffage critiques en fonction de la longueur des chaînes du fondu; on a seulement considéré le cas $P \geq N$.

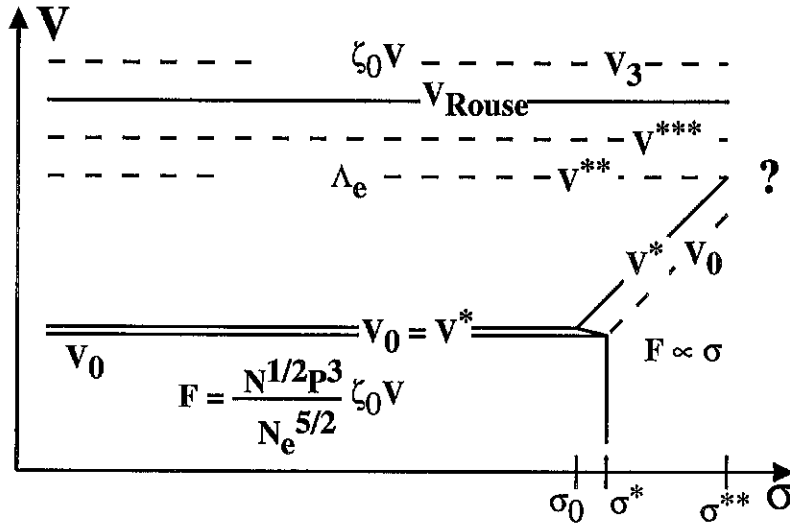


Figure 5.50: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$. Discontinuité d'étirement pour $V = V_0 = V^*$ lorsque $\sigma \leq \sigma^*$ (double ligne). Les limites de régimes observables sont en traits pleins.

Figure 5.50: Predictions of the correlated binary entanglement model for $N_e \leq N \leq P \leq N_e^2$. Coil-stretch transition at $V = V_0 = V^*$ when $\sigma \leq \sigma^*$ (double line). Observable regime limits are marked as full lines.

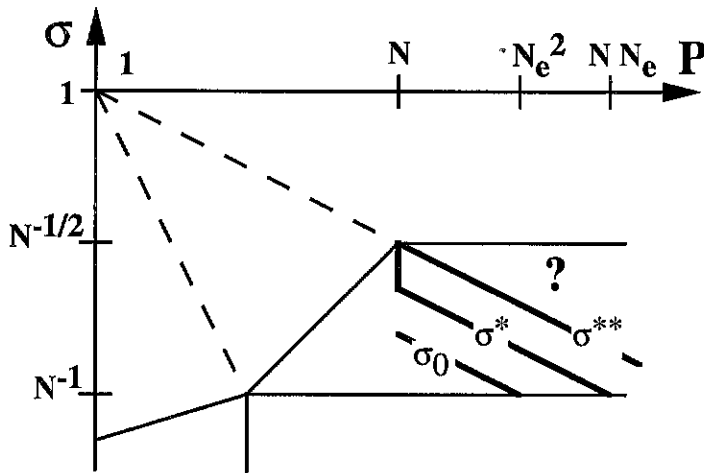


Figure 5.51: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour $N_e \leq N \leq N_e^2$. En fonction de la longueur des chaînes P du fondu ($P \geq N$) et de la densité de greffage σ , le comportement de la surface greffée sous cisaillement diffère, comme le montre la figure 5.52.

Figure 5.51: Predictions of the correlated binary entanglement model for $N_e \leq N \leq N_e^2$. As shown on figure 5.52, the behaviour of the sheared grafted surface depends on the melt chain length P ($P \geq N$) and on the grafting density σ .

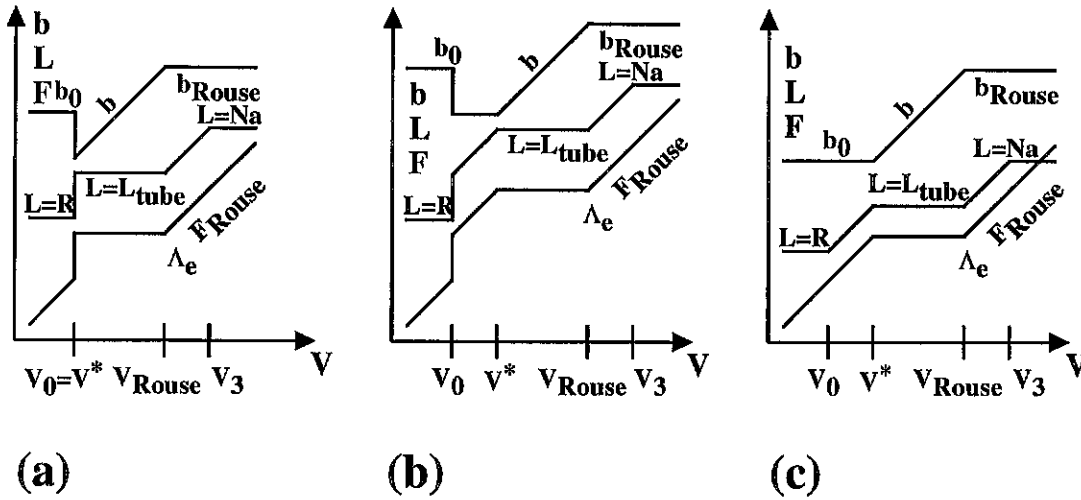


Figure 5.52: Prédications du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, pour $N_e \leq N \leq P$. (a) $\sigma \leq \sigma_0$: comportement discontinu pour $V = V_0 = V^*$. (b) $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$: comportement discontinu pour $V = V_0$. (c) $\sigma^* \leq \sigma$: greffage saturant, comportement classique.

Figure 5.52: Predictions of the correlated binary entanglement model for $N_e \leq N \leq P$. (a) $\sigma \leq \sigma_0$: discontinuous behaviour at $V = V_0 = V^*$. (b) $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$: discontinuous behaviour at $V = V_0$. (c) $\sigma^* \leq \sigma$: saturated grafting, classical behaviour.

La figure 5.52 montre le comportement qualitatif des chaînes et de la surface, selon que l'on est à basse densité de greffage $\sigma < \sigma_0$ (figure 5.51a), en greffage semi-saturant ($\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma^*$) ou en greffage saturant $\sigma^* \leq \sigma \leq \sigma^{**}$ (figure 5.51c).

Nous donnons ci-dessous les différentes valeurs seuils, pour $N_e \leq N \leq P$:

$$\sigma_0 = \frac{N_e}{NP^{1/2}} \quad (5.264)$$

$$\sigma^* = \frac{N_e^{1/2}}{N^{1/2}P^{1/2}} \quad (5.265)$$

$$\sigma^{**} = \frac{1}{P^{1/2}} \quad (5.266)$$

$$V_0 = V^* = \frac{a}{\tau_0} \frac{N_e^{5/2}}{NP^3} \quad (\sigma \leq \sigma_0) \quad (5.267)$$

5.8 Confrontation des prédictions aux résultats expérimentaux

Nous nous appuyons sur deux ensembles de résultats, présentés ci-dessous.

Diffusion d'une longue chaîne parmi des courtes

Les travaux de Monfort, Marin et Monge [121] et ceux de Cassagnau [122], cités par Brochard *et al* [102], concernent la diffusion de longues chaînes N dans un fondu de chaînes P plus courtes. La constante de diffusion varie selon la loi:

$$D \propto \frac{1}{N P^{2,5}} \quad (P < N) \quad (5.268)$$

Or, le modèle des enchevêtrements binaires, ou son équivalent de renouvellement du tube, prédit, dans cette situation (équations 5.106 ou 5.182):

$$D_{\text{bin}} \propto \frac{1}{N P^3} \quad (P < N) \quad (5.269)$$

Et le modèle des enchevêtrements binaires corrélés prédit (équation 5.214):

$$D_{\text{bin.cor.}} \propto \frac{1}{N P^{5/2}} \quad (P < N) \quad (5.270)$$

Ces résultats semblent donc trancher en faveur du modèle des enchevêtrements binaires corrélés, de Brochard, Ajdari, Leibler, Rubinstein et Viovy [102].

Friction d'un fondu sur une surface greffée de chaînes courtes

Nous analysons maintenant les travaux récents de Durliat [101] sur le glissement d'un fondu de PDMS sur une surface greffée, dont nous avons décrit plus haut les principaux éléments expérimentaux (section 5.2).

Ces expériences menées par E. Durliat, J. Folkers, H. Hervet, L. Léger, G. Massey et K. Migler sont indissociables du développement de la théorie présentée ici. Dans les paragraphes qui suivent, nous retraçons les articulations entre les modèles et les expériences, et les évolutions successives.

Nous ne considérons que les expériences menées sur des systèmes de type brosse (et non pas couche adsorbée): brosses monomodales et bimodales.

5.8.1 Expériences et premières modifications du modèle de 1992

Le modèle de 1992

Le modèle de 1992 [97] prédit un certain nombre de caractéristiques du comportement de la couche greffée sous cisaillement, notamment le glissement faible à faible vitesse, la transition de glissement et le plateau de fort glissement à grande vitesse (figure 5.12).

En particulier, le régime transitoire est caractérisé par une variation linéaire de la longueur d'extrapolation en fonction de la vitesse:

$$b \propto V, \quad (5.271)$$

Il correspond donc à un saut très marqué de la vitesse à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}^*$, et a été identifié dès le début au régime marginal [97]. C'est sans doute l'identification la mieux établie aujourd'hui (figure 5.53). Une vérification importante a pu être menée,

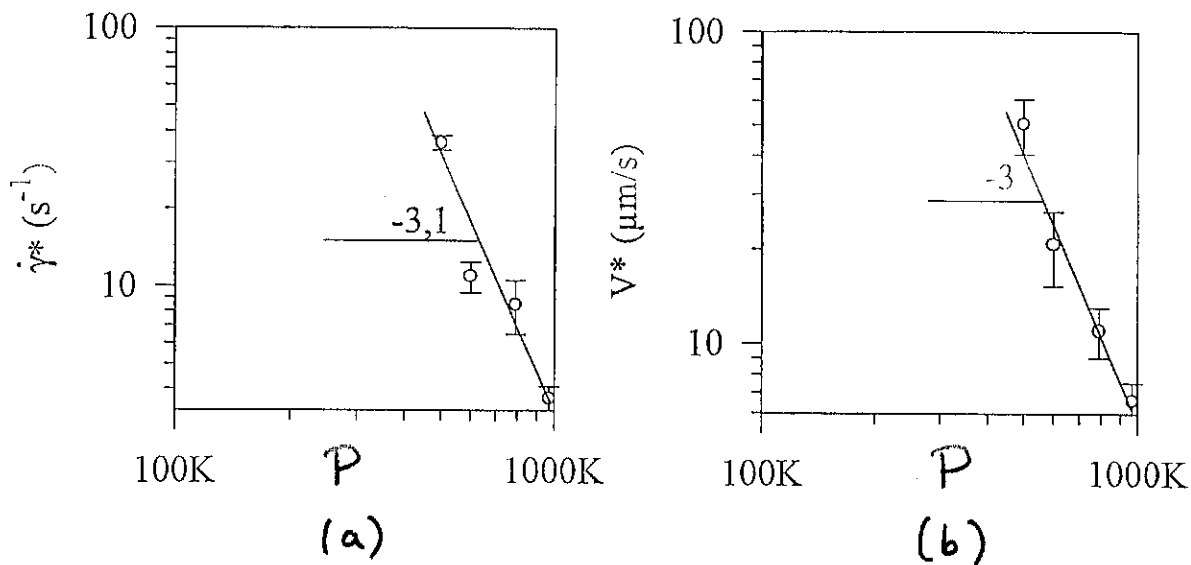


Figure 5.53: Mesures expérimentales [101] pour $N = 96 kg/mol$ et à densité de greffage fixée (ici, $\sigma = 0,0032$). (a) Taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}^*$ en fonction de la masse P du fondu. (b) Vitesse seuil V^* en fonction de la masse P du fondu.

Figure 5.53: Experimental measurements [101] for $N = 96 kg/mol$ and at fixed grafting density (here, $\sigma = 0.0032$). (a) Threshold shear rate $\dot{\gamma}^*$ as a function of the melt molecular weight P . (b) Threshold velocity V^* as a function of the melt molecular weight P .

c'est la variation du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^*$ (ou de la vitesse V^*) avec la masse molaire du fondu [101]:

$$\dot{\gamma}_{\text{exp}}^* \propto V^* \propto \frac{1}{P^{3,0 \pm 0,1}} \quad (5.272)$$

Le modèle suppose en effet une contrainte de cisaillement indépendante de P dans le régime marginal:

$$\tau = \frac{\sigma}{a^2} \frac{kT}{a N_e^{1/2}} \propto P^0 \quad (5.273)$$

Si l'on choisit l'expression de la viscosité dans les modèles de reptation, le taux de cisaillement correspondant s'écrit:

$$\dot{\gamma}_{\text{modèle}}^* = \frac{\tau}{\eta_P^{\text{rep}}} \propto \frac{1}{P^3} \quad (5.274)$$

Dès lors que le régime marginal était identifié, le plateau de faible glissement était assimilé au régime basse vitesse. Le second plateau (fort glissement) a d'abord été attribué à une friction désenchevêtrée de Rouse [97]. La vitesse de transition était donc la vitesse V_{Rouse} (équation 5.201). Par la suite, la signification de la vitesse V^{**} est apparue, sans pour autant qu'une vision claire du comportement des chaînes à vitesse plus élevée soit obtenue [2]. La vitesse V^{**} était donc assimilée à la vitesse du plateau de fort glissement. Au vu des arguments présentés au paragraphe 5.5.4, nous pensons maintenant que le plateau correspond à la vitesse V_{Rouse} , envisagée initialement [97].

Les prédictions du modèle de 1992 incluent une chute de la longueur d'extrapolation

$b(V)$ à la vitesse V^* , début du régime marginal; cette chute, d'un facteur important de l'ordre de $N^{1/2}/N_e^{1/2}$, n'était pas observée expérimentalement (voir la figure 5.12 en page 237).

Il s'agissait donc de modifier le modèle pour améliorer ses prédictions sur ce point. Ce modèle de 1992 repose sur plusieurs éléments, que l'on a cherché à modifier, et que nous indiquons maintenant.

Mécanisme élémentaire de friction

D'une part, dans le modèle de 1992, la friction est évaluée par le mécanisme du *coulissement forcé* (paragraphe 5.3.1). L'image sur laquelle est construit ce mécanisme est inexacte, comme nous l'avons vu à propos de la vitesse V^{**} . On pouvait se demander si le mécanisme du *renouvellement du tube*, plus réaliste, pouvait modifier les prédictions. La forme de la friction issue de chacune de ces deux approches est en fait équivalente (paragraphe 5.5.2). Aucune amélioration des prédictions ne peut donc venir de ce côté.

Expression du captage

D'autre part, dans le modèle de 1992, le nombre X de chaînes du fondu enchevêtrées avec chacune des chaînes greffées, appelé *captage*, résultait du modèle de l'enchevêtrement total, $X \simeq N^{1/2}$. D'autres modèles ont été construits, celui des enchevêtrements binaires ($X \simeq N/N_e$) et celui des enchevêtrements binaires corrélés ($X \simeq N^{1/2}/N_e^{1/2}$). Nous avons vu que la chute de $b(V)$ est une conséquence de la dépendance non linéaire du captage X en fonction de la longueur N des chaînes greffées. De ce point de vue, le modèle des enchevêtrements binaires ($X \propto N$) prédit une longueur d'extrapolation $b(V)$ qualitativement conforme aux résultats expérimentaux (présentés sur la figure 5.12b).

Effet de la densité de greffage

Enfin, le modèle de 1992 est un problème à une chaîne: les chaînes greffées interagissent indépendamment avec le fondu. L'étude de l'effet d'une augmentation de la densité de greffage a permis de prédire des effets coopératifs (greffage saturant) au-dessus d'une densité de greffage critique σ^* . La valeur de la longueur d'extrapolation à faible vitesse (premier plateau) est alors de l'ordre du rayon de giration des molécules du fondu:

$$b_0 \simeq aP^{1/2} \quad (5.275)$$

Ceux-ci ont également comme conséquence de supprimer la chute de $b(V)$ au début du régime marginal. Le greffage saturant permet donc aussi de remédier à l'écart qualitatif entre les prédictions et les mesures.

5.8.2 Décalages d'ordres de grandeur

Sur les trois voies explorées, deux permettent donc de supprimer la prédiction d'une chute de $b(V)$: le choix du modèle des enchevêtrements binaires pour le captage, et la situation du greffage saturant (indépendamment du modèle de captage choisi).

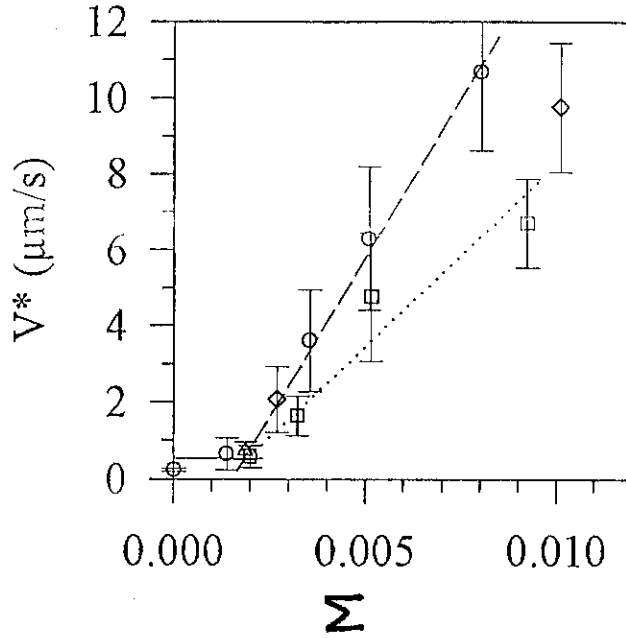


Figure 5.54: Mesures expérimentales [101]. Vitesse seuil V^* en fonction de la densité de greffage pour $P = 790 \text{ kg/mol}$ et $N = 55 \text{ kg/mol}$ (triangles), 66 (losanges), 96 (ronds) et 170 kg/mol (carrés).

Figure 5.54: Experimental measurements [101]. Threshold velocity V^* as a function of the grafting density for $P = 790 \text{ kg/mol}$ and $N = 55 \text{ kg/mol}$ (triangles), 66 (diamonds), 96 (circles) and 170 kg/mol (squares).

Des travaux récents de Durliat [101] ont permis de contrôler la densité de greffage. Les résultats montrent une variation linéaire de la vitesse seuil V^* en fonction de la densité de greffage σ (figure 5.54). C'est l'indication qu'on se situe dans le régime de greffage saturant. L'absence de chute de $b(V)$ dans les résultats expérimentaux est donc attribuée à la gamme de densité de greffage explorée (greffage saturant).

Un décalage significatif d'ordre de grandeur absolu entre la prédiction et l'expérience est cependant constaté; il n'est pas élucidé. Nous en indiquons maintenant les principaux éléments.

L'équation 5.275 ci-dessus indique que dans le régime de greffage saturant, la longueur d'extrapolation est de l'ordre du rayon de giration des molécules du fondu. L'égalité est prédite par l'argument développé au paragraphe 5.5.3 (équation 5.186). Si, en revanche, on calcule d'abord le captage de saturation, on obtient un facteur supplémentaire (équation 5.34):

$$b = aP^{1/2} \frac{\eta_P}{\eta_P^{\text{rep}}} \quad (5.276)$$

Or, les valeurs mesurées sont toujours dans la gamme:

$$1 \mu\text{m} \leq b \leq 3 \mu\text{m} \quad (5.277)$$

Pourtant, la masse molaire M_P varie de 500 à 970 kg/mol , et le rayon de giration est de l'ordre de:

$$R \simeq l C_\infty^{1/2} (M_P/m)^{1/2} \simeq 50 \text{ nm} \quad (5.278)$$

Il y a donc un écart important (d'un facteur 20), non élucidé à l'heure actuelle.

5.8.3 Peut-on choisir un modèle de captage?

La situation expérimentale correspond au greffage saturant. Dès lors, n'importe lequel des modèles proposés pour le captage X (nombre de chaînes du fondu captées par chacune des chaînes greffées) est également admissible. Est-il cependant possible de trancher entre les différents modèles? Des arguments théoriques et des méthodes expérimentales permettent de progresser sur ce point.

Cohérence avec la friction non-enchevêtrée

Les modèles disponibles fournissent une expression de la friction entre un fondu enchevêtré ($P > N_e$) et une chaîne greffée elle aussi plus longue que la longueur d'enchevêtrement. Par ailleurs, la friction entre un fondu désenchevêtré ($P < N_e$) et une chaîne greffée est connue. La cohérence de ces résultats à la limite d'enchevêtrement du fondu ($P \approx N_e$) constitue une contrainte pour les modèles. En particulier, le modèle de l'enchevêtrement total (1992) ne vérifie pas ce critère et doit être abandonné.

Friction d'une longue chaîne dans un fondu de courtes

La friction donnée par les modèles qui demeurent (enchevêtrements binaires et binaires corrélés) diffèrent par une puissance de P dans le cas $P < N$ (équations 5.226 et 5.214). Les expériences de glissement réalisées ne couvrent pas ce cas. Des expériences de diffusion d'une longue chaîne parmi des courtes ont été réalisées (voir page 317). Les résultats sont en faveur du modèle des enchevêtrements binaires corrélés. Ce test n'est cependant pas suffisant dans la situation actuelle, étant données les incertitudes qui demeurent sur les exposants concernant la masse P des chaînes du fondu et qui interviennent pour la viscosité et pour la force de coulissement. Il serait donc hasardeux de trancher entre les modèles sur la base de cette seule différence.

Diffusion d'une étoile dans un fondu de chaînes longues

Dans le cas d'un fondu de chaînes longues, en revanche ($P > N$), les prédictions des modèles (équations 5.226 et 5.213) diffèrent par une puissance de N :

$$F_V^{\text{bin}} \propto N \quad (5.279)$$

$$F_V^{\text{bin.cor.}} \propto N^{1/2} \quad (5.280)$$

Cette situation ($P > N$) a été étudiée dans les expériences de glissement. Mais les faibles densités de greffage qui ont pu être réalisées correspondent encore au régime de greffage saturant, qui masque les différences entre les modèles.

Une autre voie doit donc être explorée. Il pourrait s'agir de mesures de la diffusion d'étoiles à quelques bras N dans un fondu de chaînes plus longues P . Le branchement bloquant le processus de la reptation habituelle des linéaires, la diffusion de ces étoiles refléterait la même loi de friction que les chaînes greffées à très faible densité de greffage²².

²²Un coefficient numérique assez proche de l'unité apparaîtrait cependant, du fait du nombre de bras.

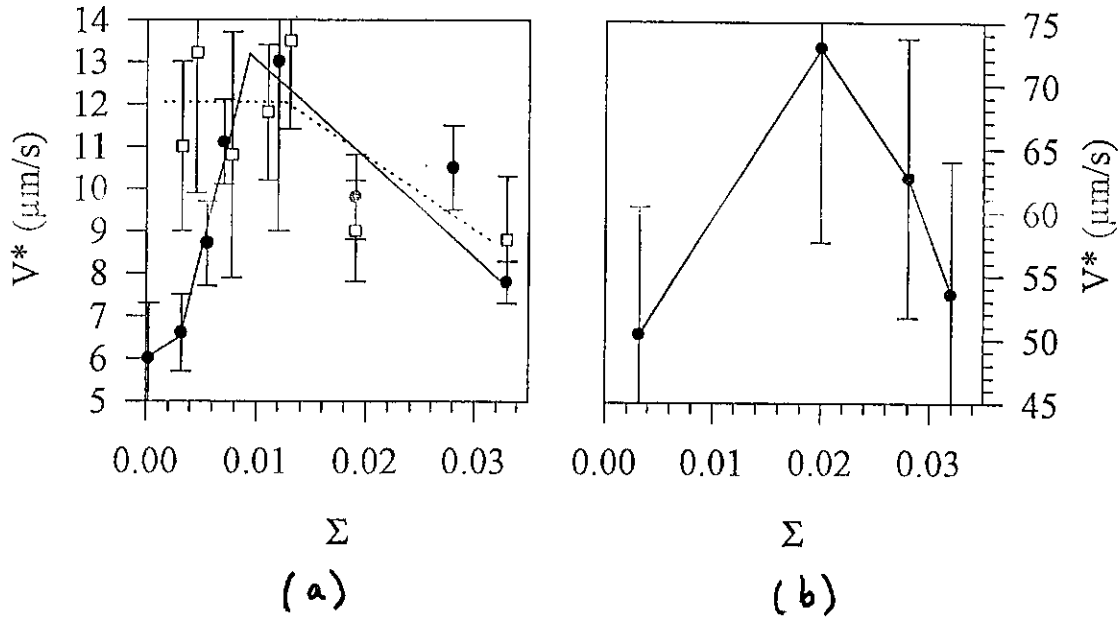


Figure 5.55: Mesures expérimentales [101]. Vitesse seuil V^* pour $N = 96 \text{ kg/mol}$, en fonction de la densité de greffage σ . (a) $P = 970$ (ronds) et 790 kg/mol (carrés). (b) $P = 500 \text{ kg/mol}$.

Figure 5.55: Experimental measurements [101]. Threshold velocity V^* for $N = 96 \text{ kg/mol}$ as a function of the grafting density σ . (a) $P = 970$ (circles) and 790 kg/mol (squares). (b) $P = 500 \text{ kg/mol}$.

Bilan

Ainsi, il n'y a pas de test définitif mis en œuvre à l'heure actuelle. Deux modèles de captage sont donc encore acceptables pour l'instant: celui des enchevêtrements binaires et celui des enchevêtrements binaires corrélés.

5.8.4 Très haute densité de greffage

Aux densités de greffage supérieures à σ^{**} , même si le mécanisme n'est pas compris précisément, on s'attend à une chute de la longueur d'extrapolation $b(V)$ à une vitesse seuil V_{eff}^* égale ou inférieure à V^{**} (voir la discussion en page 309). Expérimentalement, une décroissance de $V^*(\sigma)$ est observée au-delà du régime de greffage saturant proprement dit (figure 5.55). Une chute de $b(V)$ semble également être décelée dans certains cas (figure 5.56).

Conclusion

Le modèle développé dans cette étude, appelé *modèle des enchevêtrements binaires*, ainsi que son interprétation et son développement à l'aide du concept de *renouvellement du tube*, ont permis de développer une représentation cohérente de la situation du glissement d'un polymère fondu à une paroi solide greffée de chaînes polymères.

Le modèle des enchevêtrements binaires corrélés [102] constitue une autre modélisation possible, même s'il paraît mal justifié d'un point de vue théorique dans sa version actuelle (voir la discussion qui suit l'équation 5.215).

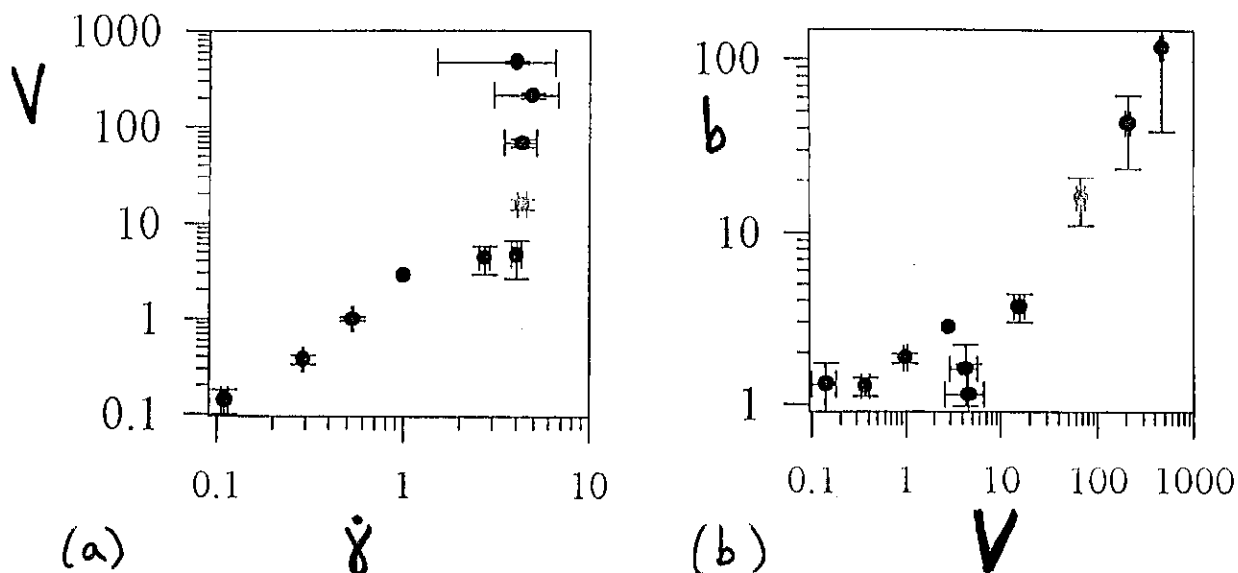


Figure 5.56: Mesures expérimentales [101] pour $N = 170 \text{ kg/mol}$, $\sigma = 0,019$ et $P = 970 \text{ kg/mol}$. (a) Vitesse V en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. (b) Longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse V . Le léger épaulement de $V(\dot{\gamma})$ correspond à la chute de $b(V)$.

Figure 5.56: Experimental measurements [101] for $N = 170 \text{ kg/mol}$, $\sigma = 0.019$ and $P = 970 \text{ kg/mol}$. (a) Velocity V as a function of shear rate. (b) Extrapolation length b as a function of velocity. The slight plateau of $V(\dot{\gamma})$ corresponds to the drop of $b(V)$.

La confrontation des prédictions des deux modèles avec les résultats des expériences de Durliat, Massey, Hervet et Léger, indique que les deux modèles sont également admissibles. Dans ce problème du glissement, seules des mesures menées dans des gammes étendues des paramètres permettraient de lever l'incertitude.

Dans un autre problème (paragraphe 5.8), les données semblent donner raison au modèle des enchevêtrements binaires corrélés de Brochard *et al.* Cependant, dans le régime testé, la différence de prédiction entre les deux modèles ne concerne qu'une puissance de la masse P des molécules du fondu. Ce test ne peut donc pas être considéré comme définitif.

Quelques perspectives de prolongement de l'étude peuvent être proposées.

D'un point de vue expérimental, nous avons indiqué que l'étude du mouvement de diffusion de polymères en étoile ayant seulement quelques bras N , dans un fondu de chaînes P plus longues, pourrait fournir un moyen de tester les deux modèles concurrents: puisque le branchement bloque le processus de la reptation habituelle des molécules linéaires, la diffusion de ces étoiles refléterait en effet la même loi de friction que les chaînes greffées à très faible densité de greffage²³.

D'un point de vue théorique cette fois, il serait utile de pousser plus loin la compréhension du mécanisme aux fortes densités de greffage, au-delà de σ^{**} , en particulier la transition évoquée pour $V = V_{\text{eff}}^*$.

²³Un coefficient numérique assez proche de l'unité apparaîtrait cependant, du fait du nombre de bras.

Dans un même ordre d'idées, la prise en compte de la polydispersité et modélisation du comportement des couches adsorbées pourra constituer une étape ultérieure; il serait cependant utile de trancher au préalable entre les modèles existants.

Enfin, lorsqu'un choix aura pu être fait entre les modèles, il sera intéressant de comparer l'expression obtenue pour le captage avec les modèles locaux des enchevêtrements présentés au paragraphe 3.4.3 (prédiction de la masse d'enchevêtrement pour un polymère donné) ²⁴.

²⁴Cette comparaison n'a pas été faite ici, d'une part parce que plusieurs modèles sont encore valables dans le problème du glissement, et d'autre part parce que la situation du glissement est asymétrique (la chaîne greffée se déplace au milieu des autres chaînes) et ne peut donc pas forcément se comparer immédiatement aux modèles locaux des enchevêtrements en volume.

Partie III

Autres problèmes

Chapitre 6

Caractérisation de polymères branchés par perméation

Introduction

It was emphasized in chapter 1 that the synthesis of homopolymers most often leads to undesired effects like polydispersity and branching. Characterization and separation methods (paragraph 1.2.6) are therefore essential. The work reported in the present chapter sets the basis for a purely physical separation method that is sensitive to branching. It is a generalization of a former work by de Gennes that deals with star polymers (ref 2 of the paper). Used alone or as a complement to other methods, it could provide a useful tool for polymer engineering.

Introduction

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1, le produit d'une polymérisation est rarement exempt de polydispersité et de branchement et nécessite l'emploi de méthodes de caractérisation et de séparation (paragraphe 1.2.6). De Gennes a élaboré une méthode de séparation fondée sur des effets purement physiques, pour une solution diluée de polymères en étoile [123]: le procédé permet de séparer les étoiles selon leur nombre de bras. Dans l'article reproduit ci-dessous [8] (section 6.2), nous appliquons cette méthode de séparation à des polymères branchés statistiques, et montrons ainsi qu'elle est, plus généralement, sensible au degré de branchement des molécules. Seule ou en association avec d'autres procédés, une telle méthode de séparation pourrait donc s'avérer utile dans l'industrie des polymères.

6.1 Version brève de l'article

Considérons une membrane perméable constituée de pores de taille (nanométrique) bien calibrée, séparant un compartiment contenant une solution diluée du polymère et un compartiment de solvant pur. On suppose qu'il n'y a aucune interaction particulière (telle qu'une propension à l'adsorption) entre le polymère et la membrane. En l'absence de toute différence de pression de part et d'autre, les petites molécules diffusent librement de part et d'autre de la membrane. Les grosses ne peuvent la traverser car cela nécessiterait un confinement important pour la pénétration dans un pore, défavorable du point de vue entropique. Il n'y a donc pas de perméation spontanée. Cela pourrait constituer en soi une méthode de séparation. Cependant, les temps mis en jeu sont très longs. De plus, la sélectivité concerne seulement le rayon de giration de la molécule, et très peu son degré de branchement.

La méthode proposée consiste à établir un flux de solvant à travers les pores (par une différence de pression appliquée entre les deux compartiments). Ce courant de solvant rend possible le passage de la molécule à travers le pore s'il est suffisamment important ($J > J_c$). Dans le cas d'un polymère en étoile (f bras), il s'avère (référence 2 de l'article ci-dessous) que le courant critique dépend de la connectivité de l'étoile (équation 1). L'article montre que cette sensibilité au branchement est plus générale dans cet effet de perméation.

On suppose que la dimension spectrale des polymères branchés statistiques est $d_s = 4/3$. On n'envisage d'autres valeurs que dans la seconde annexe.

Statistique des polymères branchés

X désigne le nombre de monomères de la molécule.

Rayon de giration en solution diluée

Le rayon de giration idéal de l'objet (s'il est fantôme, c'est-à-dire en l'absence de volume exclu) est $R_0 = aX^{1/4}$. A l'aide d'une énergie de Flory (équation 2), on obtient le rayon de giration de l'objet en bon solvant (équation 3).

Confinement dans un tube: argument de Flory

Une énergie de Flory modifiée (équation 4) fournit la conformation de l'objet dans un tube (équations 5 et 6). Il ne peut pas être confiné au-delà d'une certaine limite, correspondant à une densité maximale $\phi = 1$ (équations 7 et 8). La conformation en blobs est donnée par les équations 9 et 10.

Seuil de succion

La pénétration du polymère dans le pore, sur une longueur y , est gênée par la pénalité de confinement $F_c y$, mais favorisée par le travail de la force hydrodynamique F_h due au flux de solvant à travers le polymère confiné. De par ces deux effets, le polymère doit

franchir une barrière E^* (équation 16). Celle-ci est franchie si elle n'excède pas l'énergie thermique kT , ce qui correspond à un courant critique J_c (équations 17 à 19).

Cas d'un branchement moindre

Considérons maintenant le cas où les branchements du polymère sont moins fréquents: ils interviennent tous les b monomères en moyenne (b est par exemple le rapport du nombre d'unités difonctionnelles usuelles au nombre d'unités multifonctionnelles). Le polymère est donc linéaire aux échelles inférieures à b monomères, et de dimension spectrale égale à $4/3$ au-delà. Les relations établies précédemment sont modifiées.

La taille $\xi_b = ab^{3/5}$ des brins linéaires (équation 24) délimite un régime de confinement faible, dans lequel les blobs dus au confinement (dont la taille est donnée par l'équation 25 qui est une généralisation de l'équation 10) sont plus gros que ξ_b et contiennent donc des branchements; et un régime de confinement fort dans lequel les blobs de confinement (équation 29) sont plus petits que ξ_b et sont en général constitués d'un brin de chaîne linéaire.

Ces deux régimes de confinement conduisent à un seuil d'injection différent (équation 30).

Remarques

1. L'exposant $X^{2/3}$ du courant critique (équations 19 et 30a) est une signature de la dimension spectrale de l'objet.
2. Pour un polymère monodisperse à caractériser, deux mesures du courant critique (avec deux membranes différentes), une dans chaque régime de confinement (équations 30a et 30b), doit permettre de déterminer à la fois la masse totale X du polymère et son taux de branchement (quantité b). Si l'on veut au contraire extraire une fraction bien définie d'un polymère polydisperse, le nombre d'opérations est multiplié par deux: on ajuste le flux de solvant un peu en-dessous du seuil choisi, on élimine le polymère qui est passé; on ajuste le flux au-dessus du seuil, et le polymère recueilli a les caractéristiques requises.

Annexe A: Dimensions fractale et spectrale

- (1) Définition de la dimension fractale.
- (2) Dimension spectrale et longueur d'Ariane.
- (3) Conformation d'un polymère confiné de dimension spectrale donnée.

Annexe B: Seuil d'injection pour un polymère de dimension spectrale arbitraire

Les exposants obtenus dans l'expression du courant critique J_c (équation B3) dépendent de la dimension de l'objet.

6.2 Article: Injection Threshold for a Statistically Branched Polymer inside a Nanopore

Injection threshold for a statistically branched polymer inside a nanopore

C. Gay ^(x), P.G. de Gennes ^(x), E. Raphaël ^(x)

F. Brochard-Wyart ⁽⁺⁾

(Abstract) : A non adsorbing, flexible polymer (in dilute solution with a good solvent) enters a pore (of diameter D smaller than its natural size R) only when it is sucked in by a solvent flux J higher than a threshold value J_c . For linear polymers $J_c \sim kT / \eta$ (where T is the temperature and η the solvent viscosity). We discuss here the case of statistically branched polymers, with an average number b of monomers between branch points. We find that there are two regimes : "weak confinement" and "strong confinement" depending on the tube diameter. By measuring J_c in both regimes, we should determine both the molecular weight and the number b .

I. Introduction

Thanks to suitable metallocene catalysts ⁽¹⁾, it is now possible to produce polyolefins with adjustable molecular weights $M = X M_0$ (X : polymerization index, M_0 : monomer molecular weight) and with adjustable levels of branching. But standard rheological measurements are not quite sufficient to characterize the resulting complex mixtures. This led one of us recently to propose another, complementary method of characterization, based on permeation studies using nanopores ⁽²⁾. The discussion in ref ⁽²⁾ was restricted to a very simple family of branched objects, namely star molecules. We found that stars can be sucked in a narrow pore when the solvent flux J inside the pore exceeds a certain threshold :

$$J_c(\text{star}) \equiv \frac{kT}{\eta} (f/2)^2 \quad (1)$$

^(x) Labo. Matière Condensée, Collège de France, 11 pl. M. Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

⁽⁺⁾ PSI, Institut Curie, 11 rue P. & M. Curie, 75005 Paris, France

where f is the number of arms in the star ($f \gg 1$). (The result (1) should hold when the molecules do not adsorb on the pore walls). The critical current predicted by eq. (1) is independent of the arm length (provided that the arms are long $R > D$), but is very sensitive to the amount of branching (ie to f).

In the present paper, we present a theoretical discussion (at the level of scaling laws) for the more usual case : a statistically branched polymer. In section II, we discuss the statics of confined chains. The main idea here is based on what we call the "Ariadne length" of a cluster. The principle was discovered first by Vilgis et al ⁽³⁾, using a slightly different language, in relation with what is called the spectral dimension d_s of clusters (see the Appendix A for a discussion of d_s). Our approach in section II is based on a simple Flory argument, and predicts in fact the value $d_s = 4/3$, which is currently recognized to be an excellent approximation ⁽⁴⁾. In section III, we set up the hydrodynamics and compute the critical current. Section IV extends the discussion to cases of "weak branching", where the number of monomers between adjacent branch point has a large average value b : this is the most useful case in practice. Section V analyses all the results.

For readers inclined to somewhat more mathematical discussions, the case of branched objects with more general spectral dimensions d_s is studied in Appendix B.

II. Statistics of branched clusters

1) Overall size in dilute solution R :

An interesting approach, based on a Flory type of calculation, was set up by Lubensky and Isaacson ⁽⁵⁾ ; a lucid description (incorporating many physical phenomena) was set up by Daoud and Joanny ⁽⁶⁾.

An ideal branched structure (with no steric interactions) would have a size $R_0 \sim X^{1/4} a$ ^{(7) (8)}. If we now incorporate excluded volume (with a volume per monomer a^3), we can write a coil energy $f(R)$ depending on the size R as follows :

$$f(R) \cong kT \left[\frac{R^2}{R_0^2} + \frac{X^2 a^3}{R^3} \right] \quad (2)$$

Here, the first term is an elastic energy, and the second term is the effect of intermonomer repulsions ($X a^3 / R^3$ is the internal volume fraction). Optimizing (2) with respect to R , we arrive at :

$$R \equiv X^{1/2} a \quad (3)$$

Some verifications of eq. (3) have been obtained (on dilute solutions of branched polymers) by M. Adam et al ⁽⁹⁾. In the following, we shall be concerned with pores of diameter $D \ll R$.

2) Flory argument in a tube :

Let us now modify eq. (2) for a confined polymer, extended over a length L (fig. 1). The allowed volume is now $L D^2$, and we have :

$$\frac{f}{kT} = \frac{L^2}{X^{1/2} a^2} + \frac{X^2 a^3}{L D^2} \quad (4)$$

Optimizing with respect to L , we find :

$$\frac{L}{D} = X^{5/6} \left(\frac{a}{D} \right)^{5/3} \equiv \left(\frac{R}{D} \right)^{5/3} \quad (5)$$

and the internal concentration is :

$$\phi = \frac{X a^3}{L D^2} = \left(\frac{D_{\min}}{D} \right)^{4/3} \quad (6)$$

The diameter :

$$D_{\min} = a X^{1/8} \quad (7)$$

corresponds to maximum squeezing ($\phi = 1$). Of particular interest is the corresponding value of L , which we call Ariadne length l_A :

$$l_A = a X^{5/6} \left(\frac{a}{D_{\min}} \right)^{5/3} = X^{3/4} a \quad (8)$$

Ariadne helped Theseus through the Minoan labyrinth, by giving him a reel of thread, which kept a track of his march. l_A represents the length of the shortest path, from the starting point, to the monster which is to be killed—in our language, the thread distance between two arbitrary points on the cluster. In the squeezed polymer, the corresponding path becomes completely stretched, and thus $l_A = L_{\max}$.

As usual for semi dilute solutions in good solvents, we can think of the squeezed polymer as a compact stacking of blobs, each with a diameter ξ and a number of monomers g . The relation between g and ξ inside one blob, is derived from the size of a single cluster (eq. 3) :

$$\xi = a g^{1/2} \quad (9)$$

Writing that $\phi = g a^3 / \xi^3$ (compact arrangement) and comparing with eq. 6, we ultimately find the correlation length :

$$\xi = a \left(\frac{D}{a} \right)^{4/3} X^{-1/6} \quad (10)$$

For weak confinement ($D = R$) we recover $\xi = R$, and for very strong confinement ($D = D_{\min}$) we have $\xi \sim a$.

III. Succion into the tube

We now force our polymer through the pore, and assume that a certain length y of the squeezed structure has entered, as shown on fig. 2. The free energy required for this may be written as :

$$f = F_c y - \int_0^y dy' F_h(y') \quad (11)$$

where F_c is a force resulting from confinement, while F_h is a hydrodynamic force. We can write simply :

$$F_c = \Pi D^2 \quad (12)$$

where Π is the squeezed object, given by the usual scaling law :

$$\Pi = kT / \xi^3 \quad (13)$$

and D^2 is the cross sectional area of the tube. The hydrodynamic force is equivalent to a Stokes force per blob :

$$F_h \cong \eta \xi V \frac{D^2 y}{\xi^3} = \frac{\eta J y}{\xi^2} \quad (14)$$

where $V = J / D^2$ is the local solvent velocity, and $D^2 y / \xi^3$ is the number of blobs inside the pore.

Returning now to the energy $f(y)$ (eq. 11) , we see that it is a maximum for :

$$y = y^* = \frac{F_c \xi^2}{J \eta} \quad (15)$$

corresponding to an energy barrier :

$$E^* = \frac{1}{2} F_c y^* = \frac{(kT)^2}{J \eta} \left(\frac{D}{\xi} \right)^4 \quad (16)$$

Aspiration occurs when $E^* \sim kT$; this gives a critical current :

$$J_c \cong \frac{kT}{\eta} \left(\frac{D}{\xi} \right)^4 \quad (17)$$

Eqs (16, 17) are a natural extension of the result for stars (ref. 2). For the stars, we had $f / 2$ branches in parallel, each occupying a cross section $\xi^2 = 2 D^2 / f$, and the barrier energy was proportional to $(f / 2)^2 / J$, as in eq. (16).

We can now insert the results of section II on the correlation length (eq. 10) , and we find :

$$J_c = \frac{kT}{\eta} \left(\frac{R}{D} \right)^{4/3} \quad (18)$$

$$= \frac{kT}{\eta} X^{2/3} (a / D)^{4/3} \quad (19)$$

IV. Extension to weaker branching

Our discussion assumed a very high density of branching. In a more chemical language, if we make our polymer via condensation reactions, using a mixture of 2 functional and 3 functional units, we were assuming that the initial concentrations of the 2 f. and 3 f. species were comparable.

In practice, we often operate with a much smaller fraction of 3 f species, and the average number b of difunctional monomers between two adjacent branch points is much larger than unity. Then, our formulas have to be adjusted as follows :

1) An unconfined polymer in dilute solution will have a size :

$$R = a X^{1/2} b^{1/10} \quad (20)$$

and an Ariadne length :

$$l_A = a X^{3/4} b^{1/4} \quad (21)$$

One may check these exponents by noticing that if $b = X$ (ie : when we return to linear polymers) we have the standard values $R = a X^{3/5}$ (the Flory radius) and $l_A = a X$.

2) The length L of the confined polymer is still given by the second form of eq. (5) :

$$L = D \left(\frac{R}{D} \right)^{5/3} = a \left(\frac{a}{D} \right)^{2/3} X^{5/6} b^{1/6} \quad (22)$$

where R is now taken from eq. (20). At maximum stretching, we must have $L = l_A$, and this corresponds to a size :

$$D_{\min} = X^{1/8} b^{-1/8} a \quad (23)$$

3) There is one complication however : there are two regimes, depending on the size of the correlation length ξ when compared to the size ξ_b of one linear piece of b monomers. In good solvents, ξ_b is given by the Flory law :

$$\xi_b = a b^{3/5} \quad (24)$$

a) When the tube diameter D is larger than a certain cross-over value D^* , we have $\xi > \xi_b$. We call this "weak confinement". In this regime, the results of section II can then easily be transposed, using blobs of b monomers (and size ξ_b) instead of monomers. (This leads, in particular, to a derivation of eq. 22). The correlation length is :

$$\xi = a \left(\frac{D}{a} \right)^{4/3} X^{-1/6} b^{-1/30} \quad (25)$$

b) The cross-over occurs when $\xi = \xi_b$. Using eq. (25), we find that the corresponding tube diameter is :

$$D^* = a X^{1/8} b^{19/40} \quad (26)$$

(Conversely, if one type of nanopores (fixed diameter D) is being used to separate a polydisperse mixture, it is useful to rewrite eq. (26) in terms of a critical molecular weight : $X^* = (D/a)^8 b^{-19/5}$).

Note that (from eqs 23 and 26) :

$$\frac{D^*}{D_{\min}} = b^{3/5} > 1 \quad (27)$$

c) In the interval $D^* > D > D_{\min}$, we have a new regime of strong confinement. We retain the same law for L (eq. 22), but the blob structure is different. There are many blobs between two adjacent branch points, and the correlation length ξ versus volume fraction ϕ follows the classical law for semi dilute solutions of linear polymers $\xi = a \phi^{-3/4}$. The concentration ϕ can be derived from :

$$\phi = \frac{X a^3}{L D^3} \quad (28)$$

Using eq. (22) for L , we then arrive at a very simple result :

$$\xi = a \frac{D}{D_{\min}} \quad (29)$$

4) Knowing these static properties, we can now return to the critical current J_c (eq. 17), and we find :

$$\frac{\eta}{kT} J_c = \begin{cases} X^{2/3} (a/D)^{4/3} b^{2/5} & (D > D^*) \\ (X/b)^{1/2} & (D < D^*) \end{cases} \quad \begin{matrix} (30 \text{ a}) \\ (30 \text{ b}) \end{matrix}$$

In the second regime (strong confinement), J_c is independent of the tube diameter.

V. Concluding remarks

1) The critical current $J_c(X)$ of branched polymers ($J_c \sim X^{2/3}$) is a signature of their Ariadne length (or equivalently of their spectral dimension, as defined in the appendices). For instance, if we had not a statistically branched object, but a spheroidal clump taken from a 3 dimensional gel ($X \sim R^3$), we would expect $J_c \sim X^{4/3}$.

2) If we return to the general formulas (30 a, 30 b) for statistically branched clusters with weak branching levels ($b \gg 1$), we see that one measurement of J_c in each regime ($D > D^*$ and $D < D^*$) should allow to determine both the molecular weight (X) and the chemical distance between branch points (b). Thus the permeation method may be rather powerful.

Acknowledgments : this program was initiated by discussions at the DSM meeting on Polymer Rheology (Isaac Newton Institute, Cambridge, May 1996). We are especially thankful for the remarks of T. Mc Leish and S. Milner during this symposium.

Appendix A : fractal and spectral dimensions of branched objects

1) The fractal dimension of our clusters describes the relation between the size R and the polymerization index X :

$$X \equiv \left(\frac{R}{a}\right)^{d_f}$$

For our branched systems in good solvents $d_f = 2$ (eq. 3)

2) The spectral dimension of a cluster d_s depends on its chemical formula (describing linear sequences and branch points), but is independent of the exact conformation of the polymer (eg its linear segments may be rigid, or may be flexible : d_s will be the same). The concept was introduced by Alexander and Orbach ⁽⁴⁾, and exploited by Rammal and Toulouse ⁽⁹⁾. Here, we shall present it qualitatively, using an acoustic model as a tool.

Let us assume that our bonds can propagate sound, with a velocity c measured along the chemical sequence : the transit time between adjacent, bonded, monomers is a / c . We choose an "emitter" site (one particular monomer) and we send a signal at time 0. After a certain time t , all the monomers which have a curvilinear distance to the emitter smaller than ct , have received the signal. Their number is called $m(t)$. Clearly, $m(t)$ increases with time. For "self similar" situations (ie when $m < X$), it is correct to postulate a power law for $m(t)$:

$$m(t) = \left(\frac{ct}{a}\right)^{d_s} \quad (A1)$$

The exponent d_s is characteristic of the chemical structure : a linear polymer has $d_s = 1$ (be it flexible or rigid). A sheet (like a graphite layer) has $d_s = 2$, even if it is crumpled, etc.

After a certain time t^* , all our cluster (X monomers) has received the acoustic signal. t^* is defined by :

$$X = \left(\frac{ct^*}{a}\right)^{d_s} \quad (A2)$$

The length :

$$l_A = ct^* \quad (A3)$$

is what we call the Ariadne length. From eq. (A2), we see that :

$$\begin{aligned} l_A &= a X^{1/d_s} \\ &= a X^{3/4} \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

for our statistically branched clusters. Hence, $d_s = 4/3$.

3) We now derive the cluster confirmation (L and ξ , eqs 5, 10) using the Ariadne length.

a) Vilgis et al ⁽³⁾ assumed that the maximum stretched length of a confined cluster would scale like l_A (eq. A4). Using the scaling form derived from the Flory argument for the length of the confined object (eq. 5), they find the corresponding minimum tube diameter D_{\min} (eq. 7).

b) Conversely, the maximum stretching ($L_{\max} \equiv l_A$) is due to confinement ; it is thus reasonable to assume $\phi \sim 1$ in this situation (which defines some tube diameter $D \equiv D_{\min}$, eq. 7). Assuming the existence of a unique scaling law from the unperturbed regime $L \sim R \sim D$ to the maximum stretching ($L = l_A$, $D = D_{\min}$), we recover eq. (5).

c) The same scaling argument as in b can be used to provide a description of the confined fractal in terms of blobs. Let us assume that confining the fractal into a tube of diameter D leaves its structure unperturbed at small length scales, ie that blobs of a certain size $\xi(D)$ retain their unaltered structure. Renormalizing these blobs as monomers, we can look at the confined object as a cluster in a tube of minimum diameter : $D \equiv D_{\min}(\xi(D))$. More precisely, we have $L \equiv \xi(X/x)^{1/d_s}$ (similarly to eq. A4), and $L D^2 \equiv (X/x) \xi^3$ (ie, $\phi_\xi \sim 1$), where $x = (\xi/a)^2$ is the mass of one blob (eq. 3). The resulting blob size is given by eq. (10).

**Appendix B : Injection threshold for statistically branched
polymers of arbitrary spectral**

1) A useful picture for the Ariadne length l_A is the following. The fractal object, made of monomers, can be parametrized ⁽³⁾ by a function $\vec{R}(x)$, where \vec{R} is the monomer position in real space ($d = 3$), and where x is a vector in the discrete, d_s - dimensional, parameter space $\{1, 2, \dots, N\}^{d_s}$. The parameter space describes the object connectivity, independently of how it is embedded in real space (loose or dense, crumpled or stretched). It is clear from this picture that N represents the maximum distance between two points in the object, ie, $L_A \cong Na$. (This is obvious with the particular cases $d_s = 1$, linear polymer, and $d_s = 2$, crumpled sheet). Obviously, the fractal molecular weight is also $X = N^{d_s}$.

2) A generalized Flory approach yields the object radius of gyration, without use of the ideal size of a branched polymer $R_0 = a X^{1/4}$ (eq. 2). Indeed, the Edwards Hamiltonian ⁽¹⁰⁾ can be generalized ⁽³⁾ as :

$$\frac{F}{kT} = \int d^{d_s}x (\nabla_x \vec{R}(x))^2 + \int d^{d_s}x \int d^{d_s}x' (a^3 \delta^3(\vec{R}(x) - \vec{R}(x'))) \quad B1$$

The corresponding mean-field Flory Free Energy :

$$\frac{F}{kT} = \frac{R^2 N^{d_s}}{a^2 N^2} + \frac{a^3 N^{2d_s}}{R^3} = \frac{R^2}{a^2 X^{(2-d_s)/d_s}} + \frac{X^2 a^3}{R^3} \quad B2$$

gives the correct radius of gyration in good solvent $R = a M^{(2+d_s)/5d_s}$ (with $d_s = 4/3$, we recover eq. 3).

3) The conformation of the fractal confined in a tube can be worked out in the same way as in the main text. The Flory approach gives directly the exponent 5/3 for the dependence of L (eq. 5). The assumption that the Ariadne length is the maximum stretched length ⁽³⁾ is made clear through the parametrization (paragraph B1) : since a monomer cannot be stretched beyond extension a , the fractal cannot be stretched beyond $L_{\max} \cong Na = l_A$. From this we deduce, as in paragraph A3, another derivation of scaling law for L (eq. 5), and the blob size $\xi = D(D/R)^w$ (compare with eq. 10), where $w = (d_s - 1) / (2 d_s / d_f + 1 - d_s)$ (or $w = 5(d_s - 1) / 3(3 - d_s)$), using the fractal dimension derived from the Flory argument, $d_f = 5 d_s / (2 + d_s)$. Note that $w = 0$ for linear polymers ($d_s = 1$, $d_f = 5/3$, $\xi = D$) and $w = 1/3$ for statistically branched polymers ($d_s = 4/3$, $d_f = 2$, see eq. 10).

4) The critical solvent current for the injection of such a fractal into a nanopore is derived in the same way as for a statistically branched polymer (section III) :

$$J_c = \frac{kT}{\eta} \left(\frac{D}{\xi} \right)^4 = \frac{kT}{\eta} \left(\frac{a}{D} \right)^{4w} M^{4w/df} \quad B3$$

References

- ⁽¹⁾ See the review by A. Guyot in "Matériaux Polymères" (Arago 16) ; Masson éd. (Paris) ; chap. II, 94-101 (1995).
- ⁽²⁾ P.G. de Gennes ; C.R. Acad. Sci., Paris ; to be published.
- ⁽³⁾ T.A. Vilgis, P. Haronska, M. Benhamou ; J. Phys. II, France ; 4 ; 2187-2196 (1994).
- ⁽⁴⁾ S. Alexander, R. Orbach ; J. Physique Lett. ; 43 ; L 625- L 631 (1982).
- ⁽⁵⁾ J. Isaacson, T.C. Lubensky ; J. Physique Lett. ; 41 ; L 469-L 471 (1980).
- ⁽⁶⁾ M. Daoud, J.F. Joanny ; J. Physique ; 42 ; 1359-1371 (1981).
- ⁽⁷⁾ B. Zimm, W.H. Stockmayer ; J. Chem. Phys. ; 17 ; 1301(1949).
- ⁽⁸⁾ P.G. de Gennes ; Biopolymers ; 6 ; 715 (1968).
- ⁽⁹⁾ R. Rammal, G. Toulouse ; J. Physique Lett. ; 44 ; L 13- L 22 (1983).

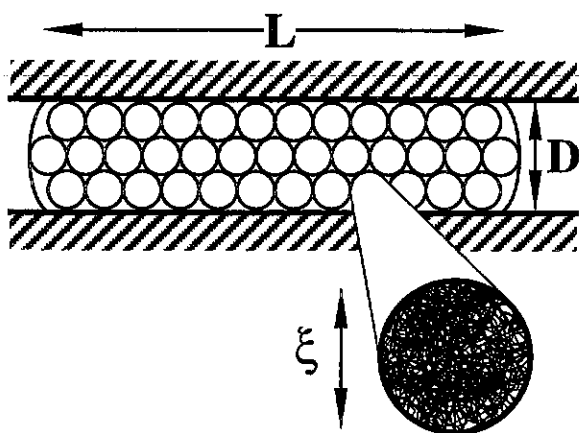


Figure 6.1: A branched polymer forced into a pore of diameter D smaller than its natural size R . The interior of the polymer is a semi-dilute solution of correlation length ξ .

Figure 6.1: On force un polymère branché à entrer dans un pore de diamètre D inférieur à son extension naturelle R . L'intérieur est une solution semi-diluée de longueur de corrélation ξ .

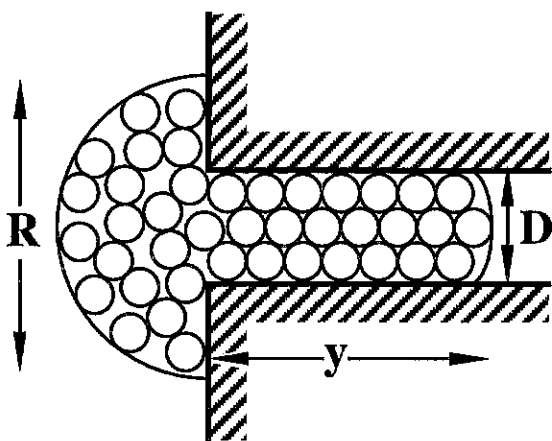


Figure 6.2: The entry process for the branched polymer: only a certain length y has penetrated in the tube.

Figure 6.2: L'entrée du polymère branché: seule une certaine longueur y a pénétré dans le tube.

Chapitre 7

Gel olympique

Résumé

Les enchevêtrements entre polymères en anneau sont permanents. Ils permettent donc de constituer des amas d'anneaux liés entre eux. Si un tel amas s'étend à tout l'échantillon considéré, il s'agit d'un gel: on peut le déformer de manière réversible jusqu'à un taux de déformation fini, en appliquant une contrainte donnée.

On montre qu'un tel gel, appelé *gel olympique*, doit être élaboré en deux étapes: on prépare d'abord un fondu d'anneaux de taille N , non-enchevêtrés entre eux. On introduit ensuite dans le fondu des chaînes P que l'on fait réagir de manière à en faire des anneaux. En se refermant, ils piègent des anneaux N et contribuent ainsi à la formation d'amas.

Nous évaluons [9] les conditions dans lesquelles un amas infini (c'est-à-dire un gel) se forme. Nous obtenons ainsi une condition sur la concentration de chaînes P qui doivent être introduites, en fonction de la taille des anneaux initiaux et de celle des chaînes P (équation 7.37). La discussion quantitative de cette condition est cependant limitée au cas d'anneaux de masse inférieure à quelques fois la masse d'enchevêtrement.

Abridged English version

Two types of entanglements were described in paragraph 3.4.1:

- Local entanglements account for transient topological interactions between chains that are in contact. They are present in all entangled liquid polymeric media.
- Distant entanglements account for permanent topological configurations of chain strands. They are present in gels and in some configurations of ring polymers (figure 7.1).

In the present chapter, we mainly consider distant entanglements. Since any two chain strands cannot cross, the system as a whole is permanently confined in a subset of all possible configurations: all accessible configurations are topologically equivalent to the initial configuration obtained when the system was prepared. This allows us to draw an analogy between two situations:

- In the gel resulting from cross-linked polymer chains, topology is fixed by the sample history up to the cross-linking process.
- Entangled ring polymers also exhibit fixed topology: distant entanglements appeared as the rings were formed.

7.1 Olympic Gel

Following this analogy, one can think of building an "olympic gel", using many rings, linked by distant entanglements (figure 7.2). The principle of such an olympic gel was presented by de Gennes in 1979 [11]. In the present chapter, we study its feasibility [9].

7.1.1 Ring polymer synthesis

Cyclic polymers are produced using precursor chains: these are linear polymer chains whose ends wear functional groups that can be made to react specifically (figure 7.3). This cyclization reaction transforms the precursors into ring polymers.

7.1.2 Impossible direct gel synthesis

Let us start from a solution of precursors (figure 7.3). If the reaction between chain ends is performed at too high a concentration, chains overlap and interchain reactions take place: undesired objects are produced (figure 7.4a). Thus, a proper olympic gel cannot be obtained in this way.

Instead, at concentrations lower than the overlap concentration (figure 7.4b), almost only rings are produced (by interchain reactions). Even if ring concentration is subsequently increased by removing the solvent, the rings will remain in an unentangled state: the sample will be a melt of rings instead of a gel.

7.1.3 Principle of the gel construction

The above considerations indicate that a two-stage process is necessary to construct an olympic gel. First, a melt of rings is prepared (N monomers each). Then, precursors (P monomers) are introduced in the melt. Their subsequent cyclization traps some N rings that are present and leads to the formation of ring clusters. Under suitable conditions (discussed in this chapter), large clusters emerge and a gel can form.

7.2 Gelation threshold

7.2.1 Conditions upon concentration and size

If P precursors are not concentrated enough, no macroscopic cluster will form; instead, small clusters of N rings trapped by a P ring will appear, in the middle of many free N rings (figure 7.5b). This leads to condition 7.1 if P chains are smaller than N rings. If, on the opposite, P chains are larger than N rings, gelation implies that some N rings must be trapped simultaneously by two P chains (figure 7.5c); this leads to condition 7.2.

The condition that precursor concentration should not exceed the overlap concentration (figure 7.5a) still applies (equation 7.3). Hence, the situation depicted on figure 7.5c cannot be obtained in reality.

The P chains must thus be chosen smaller than the melt rings. The resulting gel will thus eventually look like that of figure 7.5d. Under these conditions, once cyclization reactions of the P precursors has been carried out, each N -ring is linked only to P rings, and each P -ring is linked to N -rings only. Gelation occurs if an infinite cluster forms. Let us consider one, given ring. It belongs to an infinite cluster if its neighbours (those rings that are directly linked to it) and the neighbours of its neighbours, and so on at each generation, are globally in infinite number. Neighbours of a given ring, at various generations, can be represented on a tree-like diagramme such as that of figure 7.6 (successive generations consist of N -rings and P -rings alternatively).

To evaluate the gelation point, we thus first work out the conditions for an infinite path on such a tree to appear (paragraph 7.2.2). We then estimate the probabilities of distant entanglements between rings which are required to express quantitatively the gelation criterium (paragraph 7.2.3).

7.2.2 Infinite tree cluster

Let $W_{N,p}$ be the probability that a given N -ring be linked to p rings of P monomers. The average number of first neighbours (P type) of an N -ring is then given by $\nu_{N,P}$ (equation 7.4). We define similarly the quantities $W_{P,n}$ and $\nu_{P,N}$ (equation 7.5).

Simple criteria for an infinite cluster to appear are given by equations 7.6 and 7.7. But they are not precise enough. Indeed, the average values $\nu_{N,P}$ and $\nu_{P,N}$ are sensitive to the number of free rings ($p = 0$ or $n = 0$), although by definition, they do not belong to the cluster of the ring under consideration. This might constitute a severe argument against these criteria, since at the threshold, at least one of the quantities $\nu_{N,P}$ and $\nu_{P,N}$ is of order unity, according to equations 7.6 and 7.7; free rings must then be quite numerous (i.e., $W_{N,0}$ and $W_{P,0}$ not negligible).

Conditional probabilities

Instead of $W_{N,p}$, $\nu_{N,P}$, $W_{P,n}$ and $\nu_{P,N}$, conditional quantities must be introduced. We thus define $\tilde{W}_{N,p}$ as the probability that a given N -ring, *already* linked to a P -ring, be linked to p *other* P -rings. The corresponding average number of *other* P -rings is denoted by $\tilde{\nu}_{N,P}$ (equation 7.9). Similarly, we define $\tilde{W}_{P,n}$ and $\tilde{\nu}_{P,N}$ (equation 7.8).

Using these conditional probabilities, criterium 7.10 can be formed, using the average quantities $\tilde{\nu}_{N,P}$ and $\tilde{\nu}_{P,N}$, similarly to the simple criteria 7.6 and 7.7. This criterium is correct, although it was obtained from averaged quantities. A precise justification of it is provided by tree statistics.

Tree statistics

A more general method, due to Gordon [124]¹, takes into account all possible tree conformations.

We define $\tilde{\omega}_{N,l}$ as the probability that a given N -ring, already linked to a P -ring, belong to a cluster containing l rings of both species, including the original N -ring, but without the first P -ring or all possible rings belonging to branches born by that P -ring (see diagramme F_1 of figure 7.6). We symmetrically define $\tilde{\omega}_{P,m}$ for a P -ring. $\omega_{N,l}$ is the corresponding non-conditional probability for an N -ring.

Generating functions of the formal parameter θ are defined by equations 7.11 to 7.13 from the probabilities $\tilde{\omega}_{N,l}$ and $\tilde{\omega}_{P,m}$. The diagrammes of figure 7.6 indicate that these functions are linked through equations 7.14 to 7.16.

Gelation point

The quantity $F_0(1) = \sum_{l < +\infty} \omega_{N,l}$ is the fraction of N -rings that belong to clusters of finite sizes. Thus, $S_\infty = 1 - F_0(1)$ is the fraction of N -rings that belong to an infinite cluster. This quantity is non-zero when a gel has formed.

For $\theta = 1$, equations 7.14 to 7.16 always have the trivial solution $F_0(1) = F_1(1) = H_1(1)$. But there exists another solution, with $F_0(1)$, $F_1(1)$ et $H_1(1) < 1$, for some values of the \tilde{W} coefficients. The onset of this other solution thus corresponds to the gelation point.

Develloping $F_1 \equiv 1 - \alpha$ and $H_1 \equiv 1 - \beta$, we find the gelation point (equation 7.17, which is equivalent to equation 7.10) and the expression of the fraction S_∞ of N -rings that belong to the gel (equation 7.20).

7.2.3 Statistics of ring entanglements

We now determine explicitly the probabilities W et \tilde{W} in a simple case.

Precursors can be assumed to have Gaussian statistics (equation 7.21). But N -rings in a melt might behave in a totally different way if they are long enough. This point is discussed in paragraph 7.2.4; for simplicity, we here only consider small N -rings, whose statistics can be considered as Gaussian (equation 7.22).

¹See also chapter 5 of reference [11].

Consider an N -ring. The only P -rings that can be linked to it are those that overlap the N -ring. Thus, they are located in a tube-like volume Ω (equation 7.23) around the N -ring (figure 7.7). The number of such P -rings is given by p_{\max} (equation 7.24). If we assume that the probabilities for these p_{\max} P -rings to be linked with the N -ring are independent, then the probabilities $W_{N,p}$ and $\tilde{W}_{N,p}$ are given by equations 7.25 and 7.26.

Similarly, N -rings that are linked to a given P -ring have to go through its pervaded volume $\omega \cong R_p^3$ (figure 7.7). The number of such N -rings is n_{\max} (equation 7.27). The conformations of these molecules in this small region of space may well be correlated. We also assume, however, that the probabilities that each of them is linked to the P -ring are independent (and equal to the very same value f). The probabilities $W_{P,n}$ and $\tilde{W}_{P,n}$ are then given by equations 7.28 and 7.29.

The probability f that a N -ring and a P -chain (that pervade the same volume ω) become linked when cyclization occurs, can be evaluated as follows. From paragraph 3.4.1, we know that two Gaussian strands have a probability of order unity of being entangled with one another (distant entanglement), if they have no thickness. In the present case, the P -ring must go *around* the N -strand before cyclization occurs, in order to trap the N -ring. If we picture the N -strand as a cylinder, the entropic penalty for the P -precursor is of order $\Delta F \cong kT \cdot \frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}$, where r is the cylinder radius, probably equal to a few monomer sizes. Thus, the probability f has the form of equation 7.30, where N_0 is the value of P for which f goes from nearly zero to nearly unity (figure 7.8).

7.2.4 Statics of rings in a melt

The statics of a polymer ring inside a permanent network are known: randomly branched configuration [125] if excluded volume is absent (equation 7.31 and figure 7.9), and Gaussian overall radius of gyration [126, 127] if excluded volume [128] is taken into account (equation 7.32).

The statics of a ring in a melt of identical rings, however, is still a matter of debate. Some authors [125] argue that the radius of gyration of such a ring is of order $R \cong aN^{1/3}$. Surrounding rings do exert topological constraints upon the ring under consideration, and it certainly is less extended than a linear chain of the same mass would be ($R \cong aN^{1/2}$). But the movement of other rings implies that the tree-like conformation is not stable (figure 7.10). Hence, the real radius of gyration is probably intermediate between that of the tree (equation 7.31) and that of a Gaussian chain. Cates et Deutsch [129] have suggested that it might be given by equation 7.34, which is intermediate between the Gaussian case and the dense case.

7.2.5 Gelation point

We now evaluate explicitly the gelation point. To avoid the complications indicated above, we take all rings small enough for networks effects to be absent: they are all assumed to be Gaussian. The gelation criterium is given by equation 7.35, where c_P is the P -precursor concentration. Taking into account equation 7.3 and restricting the discussion to $P > N_0$, we arrive at criterium 7.37, where $\phi = Pa^3c_P$ is the volume fraction of the P -precursors added to the melt.

7.3 Final remarks

7.3.1 Remarks concerning the tree method

1. In the present approach based on independent entanglement probabilities, gelation is equivalent to percolation on a Cayleigh tree with two types of branching points (figure 7.11).

2. The tree approach does not take into account the actual location of rings in space. Hence, some real cluster configurations with loops are wrongly treated as infinite clusters (figure 7.12). Consequently, the gelation threshold is slightly underestimated.

7.3.2 The case of long P chains

Going beyond the framework of the calculations carried out here, it is possible to use large N -rings. Longer P -precursors can then be used (for example with $P > N_e$). Their movements (mainly reptation) are then much slowed. As a consequence, the closing reactions of the precursors may not happen simultaneously; furthermore, reptation may favour inter-precursor reactions.

The detailed study of these effects cannot be carried out at present, since the statics of N -rings are still under debate (paragraph 7.2.4). It is possible, however, to use long N -rings and moderately long P -precursors (not greatly longer than the entanglement strand).

7.3.3 Specific elastic properties?

If an olympic gel is synthesized in the vicinity of the gelation point, we expect it to have a strongly non-linear behaviour (figure 7.13). Indeed, due to the removal (after gelation) of many rings that do not participate to the gel, the gel rings are not greatly constrained at small deformations. At higher deformations, however, strands of entangled ring pairs get into contact, and the olympic gel should behave as an ordinary, cross-linked gel.

These considerations are very speculative at the present stage; they could be a starting point for more thorough theoretical and (above all) experimental work.

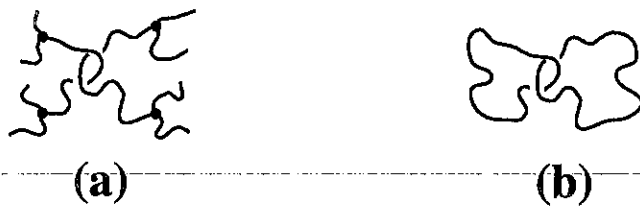


Figure 7.1: Enchevêtrements distants: la topologie est fixée. Analogie entre deux situations. (a) Dans un gel, les brins 1 et 2 ne peuvent se traverser et leurs extrémités sont fixées à d'autres chaînes (points de réticulation). (b) Dans le cas de deux polymères en anneau, les brins 1 et 2 ne peuvent se traverser et ils sont connectés sur eux-mêmes (anneaux).

Figure 7.1: Distant entanglements: topology is fixed. Two similar situations. (a) In a gel, strands 1 and 2 cannot cross, and their ends are connected to other chains (crosslinks). (b) In the case of ring polymers, strands 1 and 2 cannot cross, and they are connected to themselves (rings).

Introduction

Dans le chapitre 3 consacré à divers aspects théoriques des polymères fondus, nous avons décrit, au paragraphe 3.4.1, deux sortes d'enchevêtrements:

- Les enchevêtrements locaux, qui traduisent une interaction topologique transitoire entre des chaînes en contact. Ils sont présents dans tous les milieux de polymère liquide enchevêtré.
- Les enchevêtrements distants, qui traduisent une configuration topologique permanente entre des chaînes. Ils sont présents dans les gels et dans certaines configurations de polymères en anneaux (figure 7.1).

Dans ce chapitre, nous considérons principalement les enchevêtrements distants. Les enchevêtrements distants traduisent le fait que deux chaînes ne peuvent se croiser et confinent le système dans un sous-ensemble des configurations envisageables, et ceci de manière permanente. Cela revient à dire que les configurations accessibles sont toutes topologiquement équivalentes à la configuration initiale obtenue lors de la synthèse du système. Il apparaît donc une analogie possible entre:

- Des chaînes linéaires, liées les unes aux autres par réticulation. Dans le gel résultant, la topologie est fixée par l'histoire de l'échantillon jusqu'à la réticulation.
- Des polymères en anneaux, liés les uns aux autres par des enchevêtrements distants. La topologie est, là aussi, fixée par les enchevêtrements distants entre anneaux, apparus lors de la synthèse des anneaux.

Cette analogie permet d'envisager la construction, avec un grand nombre d'anneaux liés par des enchevêtrements distants, d'un "gel olympique" (figure 7.2). Le principe en a été posé par de Gennes en 1979 [11]. Nous en étudions dans ce chapitre la faisabilité [9].

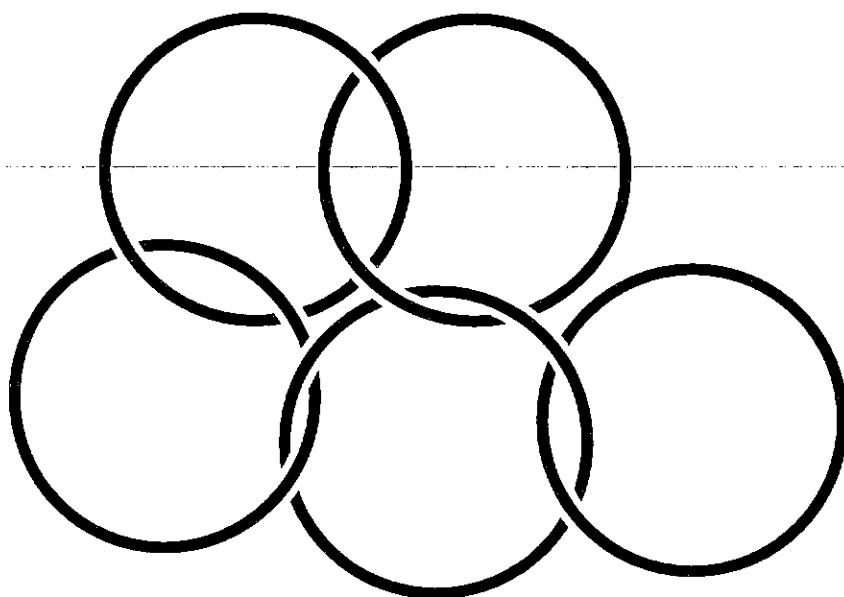


Figure 7.2: Gel olympique.

Figure 7.2: Olympic gel.

7.1 Gel Olympique

Un gel olympique est un amas d'anneaux enchevêtrés entre eux (figure 7.2) et qui s'étend à tout l'échantillon, de sorte que celui-ci résiste à la déformation: il possède un module élastique (à basse fréquence) non nul.

Nous verrons tout d'abord (paragraphe 7.1.1) que la synthèse des polymères cycliques met en oeuvre une réaction chimique entre les extrémités fonctionnalisées d'un polymère linéaire précurseur. Une synthèse d'un gel olympique en une seule étape est impossible (paragraphe 7.1.2): à faible concentration de précurseurs, les anneaux formés sont non liés; à forte concentration de précurseurs, des réactions inter-chaînes ont lieu et l'on obtient très peu d'anneaux. Le principe consiste donc (paragraphe 7.1.3) à former d'abord des anneaux non liés, puis à introduire d'autres précurseurs, qui piègent les premiers anneaux lorsqu'ils réagissent pour former des anneaux. L'étude est menée de manière qualitative dans cette section 7.1.

7.1.1 Synthèse des polymères cycliques

Les polymères cycliques sont un produit marginal des réactions usuelles de synthèse des polymères linéaires (au cours d'une synthèse radicalaire une réaction de terminaison peut avoir lieu par hasard entre les deux extrémités d'une même chaîne). Mais leur synthèse spécifique suppose un processus plus élaboré ². Des chaînes linéaires sont fonctionnalisées de manière à ce que deux extrémités de chaîne puissent réagir de manière spécifique (figure 7.3).

²Voir [130, 131] et les références citées.

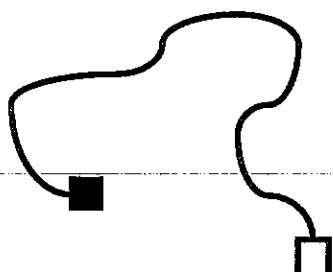


Figure 7.3: Les chaînes P sont traitées de manière à permettre une réaction spécifique entre leurs extrémités.

Figure 7.3: Chains P are prepared in such a way as to allow for a specific reaction between their ends.

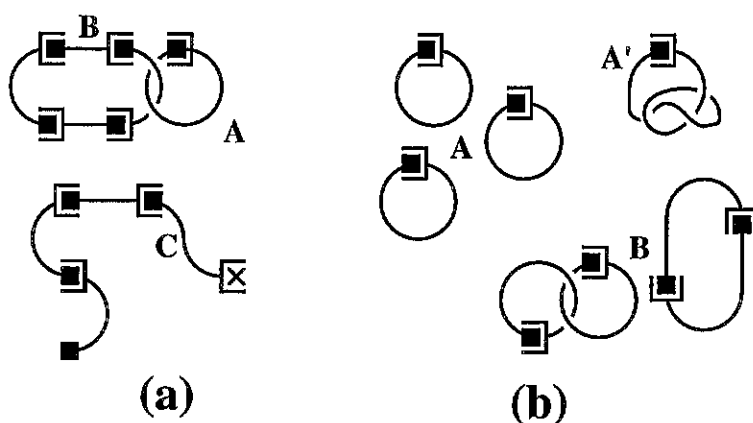


Figure 7.4: (a) Si la concentration le permet, des réactions inter-chaînes ont lieu et des produits autres que les anneaux désirés apparaissent. (b) Si l'on est en-deçà de la concentration de recouvrement, l'essentiel des réactions produit les anneaux monodisperses souhaités (A); seuls quelques produits indésirables sont présents (A' , B).

Figure 7.4: (a) At high concentrations, interchain reactions take place and products appear that differ from the expected rings. (b) Below the overlap concentration, reactions mainly produce the expected, monodisperse rings (A). Only a few undesired products are present (A' , B).

7.1.2 Impossible synthèse directe du gel

Supposons que nous disposions d'un ensemble de chaînes portant des extrémités réactives (figure 7.3).

Une synthèse sans précautions spéciales, à forte concentration, permettrait à des réactions inter-chaînes de se produire (figure 7.4a). Elle donnerait lieu, outre les anneaux A escomptés, à la formation de nombreux produits parasites: anneaux B de dimensions très diverses et longues chaînes linéaires C (empoisonnement de la réaction, figuré par une croix).

Au contraire, une synthèse à faible concentration (en-deçà de la concentration de recouvrement des chaînes réactives), fournit une solution diluée de polymères cycliques de même taille (figure 7.4b). Ceux-ci sont éventuellement enchevêtrés sur eux-mêmes

(A'), mais sont en tout cas non liés mutuellement par un enchevêtrement distant, en général. Les exceptions B (deux anneaux liés, un anneau de longueur double, ...) sont en proportion d'autant plus faible que la concentration en chaînes est faible. On a donc une solution diluée très bien caractérisée. On peut obtenir une solution plus concentrée, voire un fondu, par élimination ultérieure du solvant. Les anneaux constituant la solution sont non-liés en général (figure 7.4b), et le demeurent après séchage (il y a donc très peu d'enchevêtrements distants).

Ainsi, une réaction à forte concentration donne naissance à tout un ensemble de produits au lieu du gel olympique attendu (figure 7.2), même s'il est bien possible que l'ensemble des produits de la réaction ait un module élastique. Et à l'inverse, une réaction à faible concentration donne un ensemble d'anneaux bien monodisperse, mais qui sont non liés, même après reconcentration: il s'agit d'un fondu et non d'un gel. Il apparaît donc qu'une synthèse directe du gel de la figure 7.2 est impossible.

7.1.3 Principe de la construction du gel

Une forte concentration des anneaux est bien nécessaire *in fine* pour qu'ils puissent être liés et donner lieu à un module élastique: ils doivent à tout le moins se recouvrir. Or, la synthèse des anneaux à forte concentration est impossible et à l'inverse, si tous les anneaux sont synthétisés à très faible concentration, ils ne sont jamais liés (paragraphe précédent). Une synthèse en deux étapes doit donc être mise en œuvre.

Il faut donc d'abord constituer un fondu d'anneaux N non-liés (par réaction à faible concentration puis par séchage, ainsi qu'il est décrit dans le paragraphe précédent). Si l'on introduit, dans le fondu d'anneaux N non-liés, des proto-anneaux P (chaînes linéaires avec extrémités réactives), la réaction de fermeture des anneaux P peut créer des enchevêtrements distants avec les anneaux N (figure 7.5a). C'est sur ce principe qu'il devrait être possible de préparer un "gel olympique".

7.2 Seuil de gélification

Même si le principe de la préparation en deux étapes (paragraphe 7.1.3) paraît simple, la seconde étape (introduction et fermeture des chaînes P) nécessite des ajustements dont nous donnons les raisons et que nous nous proposons d'évaluer dans cette section.

Ainsi, certaines conditions de concentration et de rayons de giration peuvent être énoncées a priori (paragraphe 7.2.1). Une fois la réaction de cyclisation des précurseurs supplémentaires menée à son terme, chacun des anneaux existants est lié à un certain nombre d'autres. Par une étude statistique sur des arbres, nous analysons quelles conditions sur ce nombre de liaisons par anneau sont requises pour la gélification (paragraphe 7.2.2). Une estimation explicite de la statistique de liaison entre les anneaux est possible pour des anneaux pas trop grands (paragraphe 7.2.3)³. En revanche, pour des anneaux plus grands,

³L'évaluation du point de gel que nous présentons ici utilise donc deux ingrédients:

- le calcul du seuil d'apparition d'un chemin infini sur un arbre (paragraphe 7.2.2), étant donnée la statistique sous-jacente des enchevêtrements entre anneaux;
- la statistique des enchevêtrements distants entre anneaux N et P (paragraphe 7.2.3).

pareille estimation n'est pas possible pour l'instant car les conformations qu'adoptent de tels anneaux en régime concentré sont mal connues (paragraphe 7.2.4). Nous estimons enfin le point de gel à partir de ces éléments (paragraphe 7.2.5).

7.2.1 Conditions de concentration et de taille

Pour parvenir à la gélification, il est nécessaire d'ajuster correctement la taille et la concentration des anneaux N et P . Tout d'abord, s'il y a trop peu de nouveaux anneaux P , on n'obtiendra pas d'amas macroscopique, mais seulement de petits amas d'anneaux N piégés par un nouvel anneau P , au milieu de nombreux anneaux N toujours libres (figure 7.5b). Il est clair, au vu de cet argument, que si les chaînes P sont plus petites que les anneaux N , la distance moyenne entre chaînes P ne doit pas dépasser le rayon de giration R_N des anneaux N en fondu pour que les amas puissent être liés les uns aux autres, c'est-à-dire pour que des anneaux N puissent être piégés simultanément par deux chaînes P . La condition correspondante sur la concentration c_P en chaînes P s'écrit:

$$c_P \geq R_N^{-3} \quad (P < N) \quad (7.1)$$

Si au contraire les chaînes P sont choisies plus grandes que les anneaux N , la condition que certains anneaux N puissent être piégés simultanément par deux chaînes P (figure 7.5c) impose là aussi une concentration suffisante en anneaux P :

$$c_P \geq R_P^{-3} \quad (P > N) \quad (7.2)$$

En fait, les précurseurs P ne doivent pas être trop nombreux, si l'on veut obtenir des anneaux P monodisperses et éviter tous les produits indésirables évoqués au paragraphe 7.1.2 (figure 7.4a). Autrement dit, la concentration des chaînes P doit être nettement inférieure à la concentration de recouvrement. Ainsi:

$$c_P \ll R_P^{-3}, \quad (7.3)$$

où R_P désigne le rayon de giration de la chaîne P linéaire (avant réaction de fermeture). La situation de la figure 7.5c ($P > N$) n'existe donc pas dans la réalité, puisque des réactions entre les précurseurs P se produiraient (voir la figure 7.4a). Les équations 7.1, 7.2 et 7.3 suggèrent au contraire que l'on devra choisir des chaînes P plus petites que les anneaux du fondu. Le gel olympique ressemblera donc finalement plutôt à la figure 7.5d.

Si l'on se place dans les conditions 7.1 et 7.3 ci-dessus, une fois la dernière réaction menée à son terme, chaque grand anneau N n'est lié qu'à des anneaux P (puisque le fondu issu de la première étape est formé d'anneaux N non liés entre eux); réciproquement, chaque anneau P n'est lié qu'à des anneaux N (puisque d'après l'équation 7.3, les chaînes P sont en concentration trop faible pour pouvoir se lier entre elles).

La gélification a lieu s'il apparaît macroscopiquement un module élastique, c'est-à-dire si un amas infini d'anneaux se forme. Considérons un anneau donné. Il appartient à un amas infini si ses voisins (les anneaux avec lesquels il est directement lié), les voisins

Nous menons d'abord le calcul purement statistique du paragraphe 7.2.2 (au risque de le faire apparaître un peu abstrait), afin de déterminer quelles sont les lois de probabilité qui sont requises, et que nous pouvons ensuite évaluer au paragraphe 7.2.3.

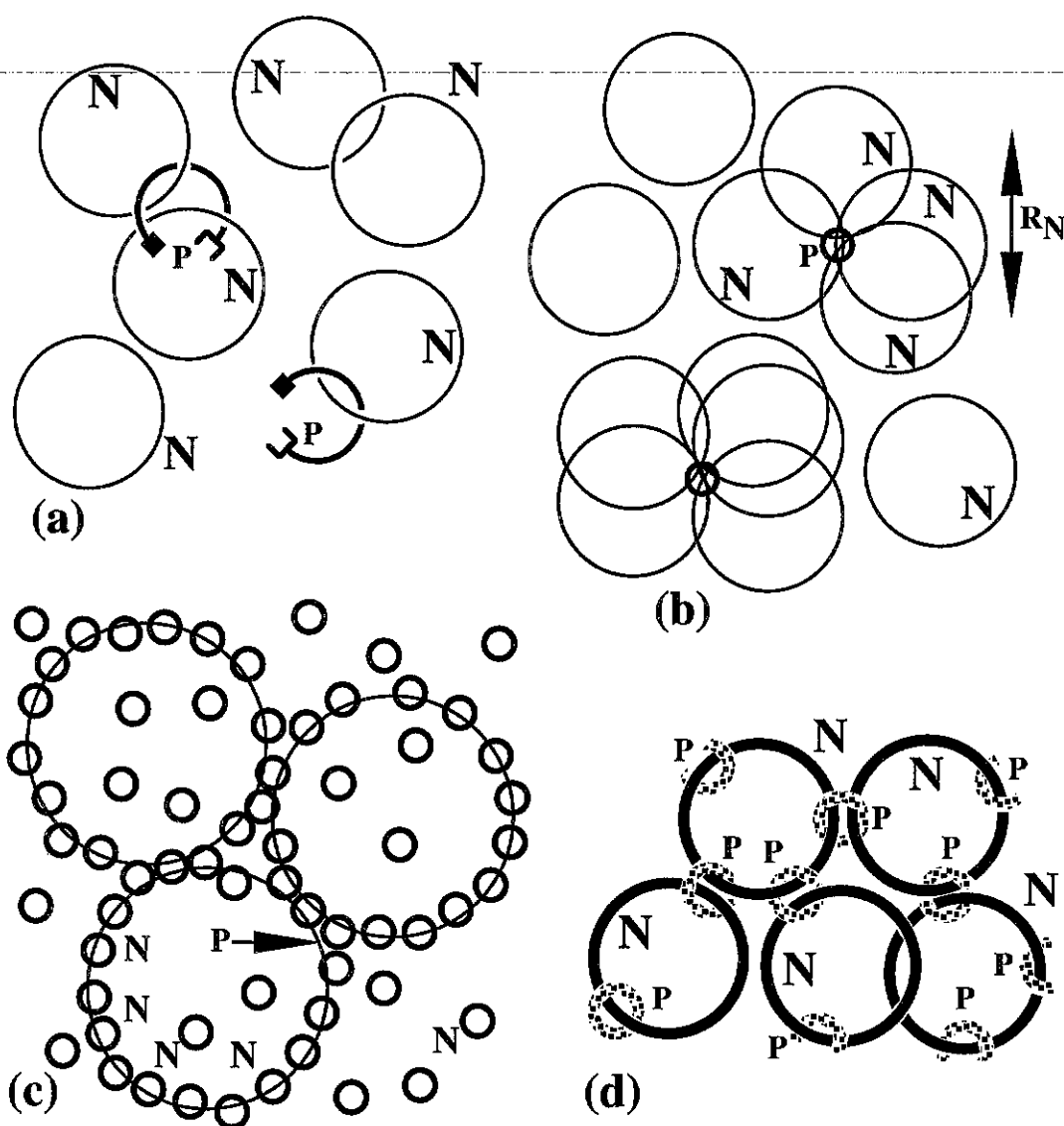


Figure 7.5: Les chaînes P relient des anneaux N lors de leur réaction de fermeture (a). S'il y en a trop peu, des amas disjoints d'anneaux vont se former (b). Les chaînes P ne peuvent pas être trop grandes: au lieu de favoriser la situation escomptée (c), elles auraient des réactions parasites (voir le texte). Finalement, on doit choisir des chaînes P plus petites: le gel olympique ressemble à la situation (d).

Figure 7.5: P chains link different N rings as they close up (a). If there are too few P chains, unconnected ring clusters form (b). P chains cannot be too large, otherwise they would lead to undesired products (see text) instead of the expected situation (c). Finally, P chains have to be small: the olympic gel looks like the situation depicted in (d).

de ses voisins, et ainsi de suite à chaque génération, sont au total en nombre infini. On représente aisément les "voisins" d'un anneau donné, à diverses générations, sur des diagrammes en arbre tels que ceux de la figure 7.6. En l'occurrence, les générations successives sont constituées alternativement d'anneaux N et d'anneaux P , ainsi qu'il résulte de la remarque ci-dessus.

7.2.2 Amas infini sur l'arbre

Dans ce paragraphe, nous supposons connue toute la statistique des enchevêtrements distants entre anneaux N et anneaux P (elle est évaluée dans un cas simple au paragraphe 7.2.3) et nous nous proposons d'estimer à quelle condition un amas infini d'anneaux se forme; celui-ci donne alors lieu à un module élastique non nul de l'échantillon: c'est la gélification. Nous présentons d'abord deux critères simples, en réalité inexacts, même s'ils fournissent le bon ordre de grandeur pour le seuil de gélification. Nous introduisons ensuite des probabilités conditionnelles nécessaires à une description précise du problème. Nous formalisons enfin les calculs sur la statistique des arbres.

Critères simples

Appelons $W_{N,p}$ la probabilité qu'un anneau N donné soit lié à p anneaux P (premiers voisins). Le nombre moyen de premiers voisins P d'un anneau N donné est alors:

$$\nu_{N,P} \equiv \sum_p p \cdot W_{N,p} \quad (7.4)$$

Réciproquement, soit $W_{P,n}$ la probabilité qu'un anneau P donné soit lié à n premiers voisins N . Le nombre moyen de premiers voisins N d'un anneau P donné est alors:

$$\nu_{P,N} \equiv \sum_n n \cdot W_{P,n} \quad (7.5)$$

Un critère simple pour qu'il y ait un amas infini est que chaque anneau ait en moyenne au moins deux voisins:

$$\begin{aligned} \nu_{N,P} &\geq 2 \\ \nu_{P,N} &\geq 2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

En effet, il existe alors des chaînes ininterrompues d'anneaux, ce qui est l'effet recherché.

En fait, ce critère n'est pas valable en général ⁴. Plus exactement, la condition 7.6 est suffisante pour qu'on ait gélification, mais non nécessaire. On peut en effet fort bien avoir un amas infini si les anneaux P sont liés en moyenne à un peu plus d'un anneau N ($\nu_{P,N} = 1 + \epsilon$), ceci étant compensé par le grand nombre $\nu_{N,P} \cong +\infty$ d'anneaux P liés à chaque anneau N , de sorte que le critère devient:

$$\nu_{N,P} \cdot \nu_{P,N} \geq 2 \quad (7.7)$$

Mais le critère ci-dessus est encore imparfait. En effet les moyennes $\nu_{N,P}$ et $\nu_{P,N}$ prennent en compte le nombre des anneaux libres ($p = 0$ ou $n = 0$ dans les formules 7.4

⁴Pourtant, ce critère s'avérera exact *en ordre de grandeur* dans le cas envisagé (paragraphe 7.2.5).

et 7.5), qui sont sans intérêt pour le critère puisqu'ils ne constituent pas un maillon d'une chaîne d'anneaux, ni n'en terminent une. Or, au point de gel, l'une au moins des moyennes $\nu_{N,P}$ et $\nu_{P,N}$ est de l'ordre de l'unité (critères 7.6 et 7.7); il est donc plausible que les anneaux libres soient assez nombreux ($W_{N,0}$ et $W_{P,0}$ non négligeables).

Probabilités conditionnelles

Les probabilités et les moyennes à considérer sont donc plutôt les grandeurs *conditionnelles* que nous introduisons à présent. Prenons l'exemple d'un anneau N donné. Il a en moyenne $\nu_{N,P}$ voisins. Sur l'état de liaison de chacun de ses voisins, qui sont des anneaux P , nous savons déjà qu'ils sont liés à ce premier anneau N . Les quantités pertinentes sont donc les probabilités $\tilde{W}_{P,n}$ que chacun de ces anneaux P soit lié à n autres anneaux N , sachant qu'il est déjà lié à celui-ci. Et l'on définit de même le nombre moyen d'autres anneaux N premiers voisins d'un anneau P , sachant qu'il est lié à un anneau N donné:

$$\tilde{\nu}_{P,N} \equiv \sum_n n \cdot \tilde{W}_{P,n} \quad (7.8)$$

On définit symétriquement (dans notre exemple, pour la génération suivante puis pour une génération sur deux) les probabilités $\tilde{W}_{N,p}$ qu'un anneau N , déjà lié à un anneau P donné, soit lié à p autres anneaux P , ainsi que la moyenne:

$$\tilde{\nu}_{N,P} \equiv \sum_p p \cdot \tilde{W}_{N,p} \quad (7.9)$$

Ayant introduit ces moyennes, nous pouvons donner un autre critère simple, très semblable au précédent (équation 7.7), par un raisonnement analogue:

$$\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} \geq 1 \quad (7.10)$$

Ce critère s'avérera exact, même si le raisonnement qui y conduit ne prend en compte que des moyennes. Il est en fait justifié (équation 7.17) par un calcul sur la statistique des arbres, que nous abordons maintenant.

Statistique des arbres

Une méthode plus élaborée permet de prendre en compte toutes les conformations d'arbre (dont quelques-unes sont représentées sur la figure 7.6). Elle est due en particulier à Gordon[124].⁵

Nous définissons maintenant les probabilités suivantes:

- $\omega_{N,l}$ est la probabilité qu'un anneau N donné appartienne à un amas contenant l anneaux des deux espèces, y compris l'anneau N d'origine (voir figure 7.6, diagramme F_0);
- $\tilde{\omega}_{N,l}$ est la probabilité qu'un anneau N , déjà lié à un anneau P donné, appartienne à un amas contenant l anneaux des deux espèces, y compris l'anneau N d'origine, mais sans compter ni le premier anneau P (celui qui serait à gauche sur le diagramme F_1 de la figure 7.6), ni les anneaux des branches issues de cet anneau P ;

⁵Pour cette méthode, voir aussi la référence [11], chapitre 5.

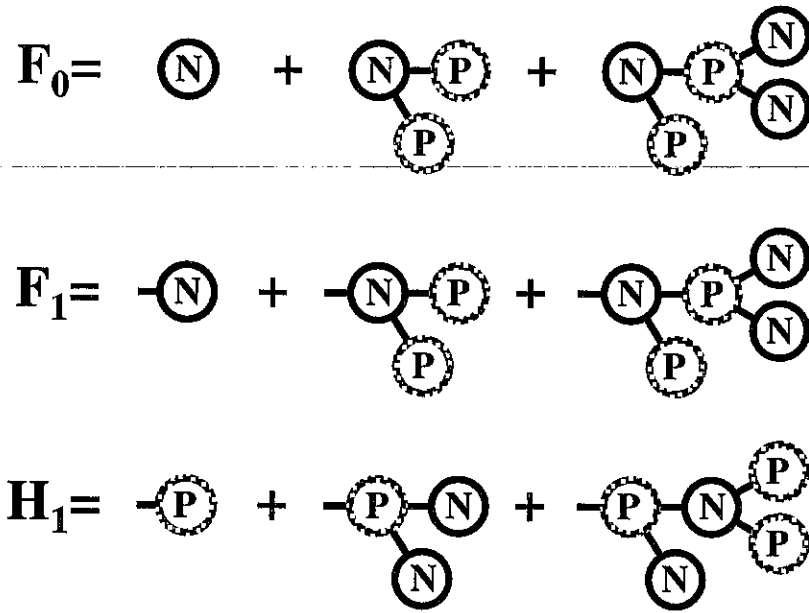


Figure 7.6: Diagrammes en arbre des voisins successifs d'un anneau donné, représentant les fonctions génératrices définies par les relations 7.11 à 7.13.

Figure 7.6: Tree diagrammes of the successive neighbour generations of a given ring. They represent the generating functions defined by relations 7.11 to 7.13.

- $\tilde{\omega}_{P,m}$ est la probabilité correspondante pour un anneau P (voir figure 7.6, diagramme H_1);

Introduisons les fonctions génératrices suivantes pour les probabilités définies ci-dessus, où θ est un paramètre formel:

$$F_0(\theta) \equiv \sum_l \omega_{N,l} \cdot \theta^l \quad (7.11)$$

$$F_1(\theta) \equiv \sum_l \tilde{\omega}_{N,l} \cdot \theta^l \quad (7.12)$$

$$H_1(\theta) \equiv \sum_m \tilde{\omega}_{P,m} \cdot \theta^m \quad (7.13)$$

A partir des diagrammes de la figure 7.6, on se convainc aisément des égalités suivantes, obtenues par identification des monômes en θ dans le développement des expressions considérées. Elles traduisent la décomposition de l'arbre issu d'un anneau donné, en branches issues de ses premiers voisins.

$$F_0(\theta) = \theta \cdot \sum_p W_{N,p} \cdot [H_1(\theta)]^p \quad (7.14)$$

$$F_1(\theta) = \theta \cdot \sum_p \tilde{W}_{N,p} \cdot [H_1(\theta)]^p \quad (7.15)$$

$$H_1(\theta) = \theta \cdot \sum_n \tilde{W}_{P,n} \cdot [F_1(\theta)]^n \quad (7.16)$$

Le premier facteur, θ , correspond à l'anneau considéré; le facteur entre crochets correspond à chacune des p (ou n , selon le cas) branches issues des premiers voisins.

Point de gel

La détermination du point de gel est directement liée à l'étude de ces fonctions $F_0(\theta)$, $F_1(\theta)$ et $H_1(\theta)$. En effet, $F_0(1) = \sum_{l < +\infty} \omega_{N,l}$ est la fraction des anneaux N qui appartiennent à des amas de taille finie. $S_\infty = 1 - F_0(1)$ est donc la fraction des anneaux N appartenant à un amas infini. Cette quantité est non nulle lorsqu'un gel s'est formé. Or, pour $\theta = 1$, les équations 7.14 à 7.16 admettent toujours la solution triviale $F_0(1) = F_1(1) = H_1(1)$. Mais il existe une autre solution, avec $F_0(1)$, $F_1(1)$ et $H_1(1) < 1$, pour certaines valeurs des coefficients \tilde{W} . Etant donnée l'interprétation de la quantité $S_\infty = 1 - F_0(1)$, l'apparition de cette autre solution correspond au point de gel.

Posons $F_1 = 1 - \alpha$ et $H_1 = 1 - \beta$. En remplaçant F_1 et H_1 par ces valeurs dans les équations couplées 7.15 et 7.16, et en conservant les deux premiers ordres en α et en β , nous trouvons les résultats suivants. L'ordre zéro correspond à la solution triviale $F_1 = H_1 = 1$. Le premier ordre (obtenu en faisant tendre α et β vers zéro) fournit le point de gel:

$$\sum_p (p \cdot \tilde{W}_{N,p}) \cdot \sum_n (n \cdot \tilde{W}_{P,n}) = 1 \quad (7.17)$$

Celui-ci est donc bien donné par le critère 7.10 énoncé plus haut. Le deuxième ordre en α et β permet d'obtenir le premier ordre de l'écart au point de gel; on trouve ainsi l'expression de α , de β , puis celle de la fraction S_∞ des anneaux N appartenant au gel (en utilisant l'équation 7.14):

$$\alpha \cong \frac{\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} - 1}{(\tilde{\nu}_{P,N})^2 + \tilde{\nu}_{N,P} \cdot \left(\sum_n \frac{n(n-1)}{2} \cdot \tilde{W}_{P,n} \right)} \quad (7.18)$$

$$\beta \cong \frac{\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} - 1}{(\tilde{\nu}_{N,P})^2 + \tilde{\nu}_{P,N} \cdot \left(\sum_p \frac{p(p-1)}{2} \cdot \tilde{W}_{N,p} \right)} \quad (7.19)$$

$$S_\infty \cong \nu_{N,P} \cdot \beta = \left(\sum_p p \cdot W_{N,p} \right) \cdot \beta \quad (7.20)$$

7.2.3 Statistique des enchevêtrements entre anneaux

Pour évaluer le point de gel, nous avons besoin des probabilités conditionnelles $\tilde{W}_{N,p}$ et $\tilde{W}_{P,n}$ (équation 7.17), ou plus simplement des moyennes $\tilde{\nu}_{N,P}$ et $\tilde{\nu}_{P,N}$ (équations 7.8, 7.9 et 7.10). Ces diverses probabilités concernant le nombre d'anneaux P liés à chaque anneau N , et réciproquement, dépendent bien sûr de manière cruciale des conditions de la formation des anneaux P , par la réaction chimique des extrémités des précurseurs.

Ces précurseurs P , encore linéaires, sont immergés dans un fondu d'anneaux N . Le raisonnement d'Edwards, évoqué au paragraphe 3.2.1, serait ici très difficile de mise en œuvre; on peut néanmoins raisonnablement estimer que l'écrantage des fluctuations de concentration donne lieu, ici aussi, à une *statistique gaussienne des chaînes* P . C'est en tout cas l'hypothèse que nous faisons pour la suite:

$$R_P = aP^{1/2} \quad (7.21)$$

Qu'en est-il, en revanche, des anneaux N en fondu? La statique d'un fondu d'anneaux de haut poids moléculaire est encore l'objet d'un vif débat (dont nous donnons quelques

éléments au paragraphe 7.2.4), même si l'on s'accorde sur le fait que l'exposant de Flory correspondant devrait être intermédiaire entre celui d'un objet branché aléatoire ($\nu = 1/4$) et celui d'une chaîne linéaire en fondu ($\nu = 1/2$).

Pour évaluer les probabilités cherchées, nous nous plaçons dans l'hypothèse simple que les anneaux N sont gaussiens également, d'une taille voisine de:

$$R_N \simeq aN^{1/2} \quad (7.22)$$

Ceci devrait être le cas si leur poids moléculaire n'excède pas trop la masse d'enchevêtrement. Leur conformation ne devrait alors pas être influencée par les molécules environnantes (alors que s'ils sont de grande taille, ils subissent un effet de réseau de la part des molécules voisines, voir paragraphe 7.2.4).

Considérons un anneau N , de grande taille (par rapport aux chaînes P). Les chaînes P susceptibles de se lier à lui après réaction sont celles qui sont suffisamment proches, c'est-à-dire dans un volume Ω , sorte de tube de diamètre environ $R_P = aP^{1/2}$ (taille des chaînes P) autour de l'anneau N (figure 7.7). Pour un anneau N gaussien ⁶, le volume Ω s'écrit:

$$\Omega = \frac{N}{P} (aP^{1/2})^3 \quad (7.23)$$

Les chaînes P présentes dans ce volume, et donc susceptibles de se lier à l'anneau N , sont au nombre de:

$$p_{\max} = \Omega \cdot c_P \quad (7.24)$$

où c_P est la concentration en chaînes P , pour laquelle certaines limites ont été précisées plus haut (inégalités 7.1 et 7.3).

Parmi ces p_{\max} chaînes P , il reste à déterminer combien vont *effectivement* se lier à l'anneau N . La statistique de ces enchevêtrements distants est *a priori* ardue. Nous supposons ici que la probabilité de se lier à l'anneau N est *indépendante* pour chacune de ces p_{\max} chaînes P . Cette hypothèse pourrait paraître très simplificatrice, mais il faut garder à l'esprit que les chaînes P ne se recouvrent pas (équation 7.3). Leurs conformations respectives ne sont donc pas directement corrélées.

Dès lors, si l'on appelle f la probabilité que chacune des p_{\max} chaînes P , indépendamment, se lie à l'anneau N (nous évaluons plus bas cette probabilité f), les probabilités $W_{N,p}$ obéissent simplement à une loi binomiale:

$$W_{N,p} = \frac{p_{\max}!}{p!(p_{\max} - p)!} f^p (1 - f)^{p_{\max} - p} \quad (7.25)$$

La probabilité conditionnelle $\tilde{W}_{N,p}$ que l'anneau N , lié déjà à une des chaînes P (disons la première), soit lié à p autres chaînes (parmi les $p_{\max} - 1$ restantes), s'écrit alors de façon similaire:

$$\tilde{W}_{N,p} = \frac{(p_{\max} - 1)!}{p!(p_{\max} - 1 - p)!} f^p (1 - f)^{p_{\max} - 1 - p} \quad (7.26)$$

Réciproquement, une chaîne P ne peut être liée qu'à des anneaux N qui passent par le volume $\omega \cong R_P^3$ qu'elle occupe (figure 7.7). Sous la même hypothèse que les anneaux

⁶A ce stade, il nous suffit en fait qu'à cette échelle de tailles il soit gaussien et ne se recouvre pas lui-même.

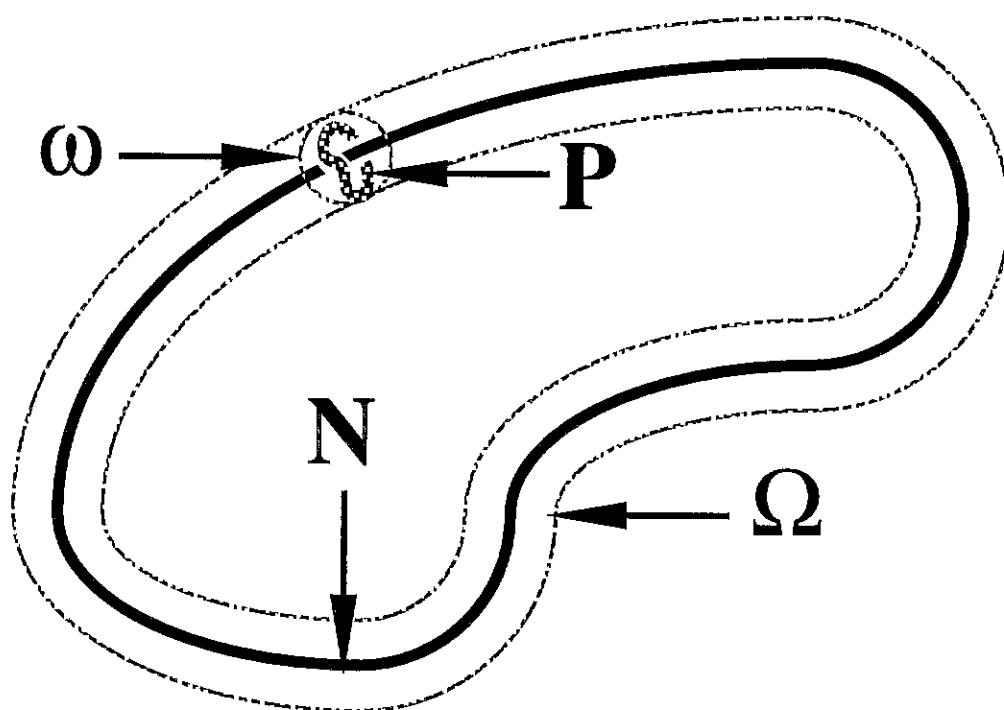


Figure 7.7: Les chaînes P susceptibles de s'enchevêtrer avec l'anneau N sont situées dans un tube Ω autour de l'anneau. Réciproquement, seuls les anneaux N passant par le volume ω de la chaîne P sont susceptibles de s'enchevêtrer avec elle lors de sa réaction de fermeture.

Figure 7.7: Those P chains that may become entangled with ring N are located in a tube Ω around the ring. Conversely, only those N rings that pass through the volume ω of chain P may become entangled with it as it closes.

N , à cette échelle de tailles, sont gaussiens et ne se recouvrent pas, le nombre maximal d'anneaux N susceptibles de se lier à une chaîne P donnée, lors de sa cyclisation, est donc:

$$n_{\max} \cong \frac{\omega}{Pa^3} \cong P^{1/2} \quad (7.27)$$

Cette fois-ci, les probabilités de liaison de la chaîne P avec chacun de ces n_{\max} anneaux N ont bien des chances de ne pas être indépendantes: toutes ces molécules passent par une zone restreinte ω et leurs conformations respectives à cet endroit sont certainement fortement corrélées. Nous faisons cependant cette hypothèse d'indépendance des probabilités de liaison, cette fois-ci par pur souci de simplification⁷. La probabilité que l'anneau P soit lié à l'un quelconque des n_{\max} anneaux N est alors de nouveau le coefficient f introduit plus haut, et l'on a de nouveau une loi binomiale:

$$W_{P,n} = \frac{n_{\max}!}{n!(n_{\max} - n)!} f^n (1 - f)^{n_{\max} - n} \quad (7.28)$$

$$\tilde{W}_{P,n} = \frac{(n_{\max} - 1)!}{n!(n_{\max} - 1 - n)!} f^n (1 - f)^{n_{\max} - 1 - n} \quad (7.29)$$

Il nous reste maintenant à évaluer cette probabilité f qu'un anneau N et une chaîne P susceptibles de se lier lors de la réaction entre les extrémités de la chaîne P , soient effectivement liés (par un enchevêtrement distant, voir paragraphe 3.4.1). De prime abord, il semble que deux brins gaussiens de taille raisonnable aient une probabilité de s'enchevêtrer (enchevêtrement distant) proche de l'unité; c'est ce qui ressort du paragraphe 3.4.1. Ici, le brin P doit constituer un anneau et *faire le tour* du brin N . Celui-ci a une *épaisseur* monomérique, contrairement à l'obstacle ponctuel du paragraphe 3.4.1, sans épaisseur; le brin P est donc comme *étiré* autour d'un cylindre. Il a donc une pénalité entropique d'élasticité, $\Delta F \cong kT \cdot \frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}$, où r serait le rayon du cylindre, ici sans doute de l'ordre de quelques monomères. La fraction f des chaînes P qui font le tour du brin N est donc de l'ordre de $f \cong \exp(-\Delta F/kT) = \exp[-\frac{(2\pi r)^2}{Pa^2}]$. Nous notons:

$$f \cong \exp(-\frac{N_0}{P}) \quad (7.30)$$

Le coefficient N_0 , relié au rayon r du cylindre virtuel introduit ci-dessus, est la valeur de P autour de laquelle la probabilité f passe de valeurs très faibles à des valeurs proches de l'unité (figure 7.8). En d'autres termes, N_0 ressemble à un nombre minimal de monomères nécessaires pour faire le tour d'un autre brin; cette quantité est sans doute assez similaire au nombre de monomères nécessaires à la formation d'un noeud serré, soit par exemple une petite quarantaine pour le PE [132]. Notons dès à présent que ce nombre est inférieur à la masse d'enchevêtrement du PE (50 monomères pour M_e , 300 pour M_c).

7.2.4 Statique des anneaux en fondu

La statique d'un anneau N dans un fondu d'anneaux identiques est un problème qui n'est pas encore résolu de manière satisfaisante à l'heure actuelle, même si diverses propositions ont été faites voilà plus de dix ans. Nous donnons ci-dessous un aperçu du débat.

⁷voir cependant la discussion de cette hypothèse au paragraphe 7.2.5

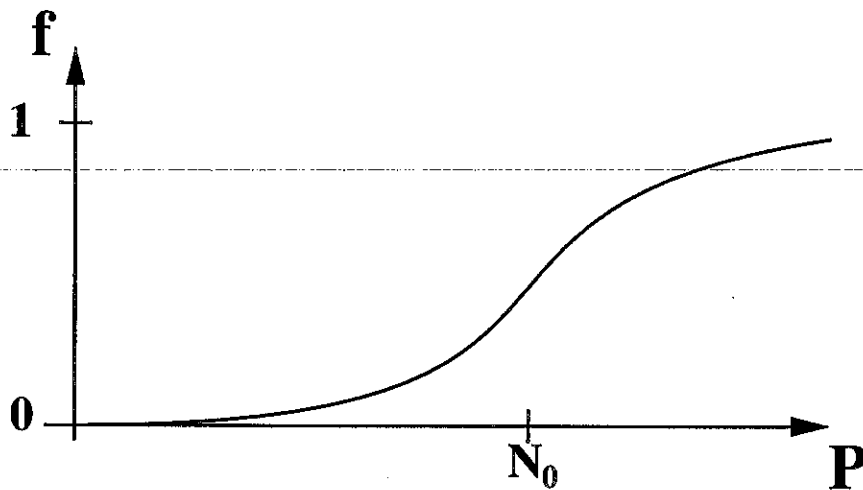


Figure 7.8: Probabilité $f(P)$ d'enchevêtrement distant d'un anneau P et d'un anneau N plus grand, dès lors que l'anneau P et l'anneau N sont suffisamment proches (voir la figure 7.7). Une estimation de f est donnée par l'équation 7.30.

Figure 7.8: Probability $f(P)$ that a P ring and an N ring be entangled, given that both rings are close enough to be entangled (see figure 7.7). An estimation of f is given by equation 7.30.

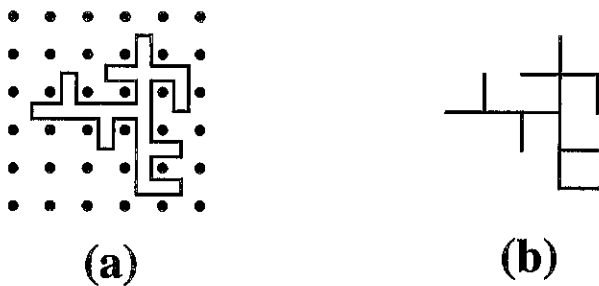


Figure 7.9: Un polymère cyclique dans un réseau permanent (a) prend une conformation similaire à celle d'un polymère branché statistique, souvent appelée "animal sur réseau" (b).

Figure 7.9: A cyclic polymer in a permanent network (a) adopts a conformation similar to that of a statistically branched polymer, known as a "lattice animal" (b).

Un consensus est atteint sur la statique d'un anneau dans un réseau permanent (gel): nous commençons par une brève description de ce problème. Dans un réseau d'obstacles, un polymère cyclique (non enchevêtré avec le réseau, au sens des enchevêtrements distants, paragraphe 3.4.1) prend une conformation en arbre [125], similaire à celle d'un polymère branché statistique (figure 7.9). Depuis les travaux de Zimm et Stockmayer en 1949 [133], on connaît la structure d'un tel polymère branché statistique. En particulier, son rayon de giration est proportionnel à $N^{1/4}$, en l'absence d'effets de volume exclu:

$$R \cong aN_e^{1/2} \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1/4} \cong aN_e^{1/4} N^{1/4} \quad (7.31)$$

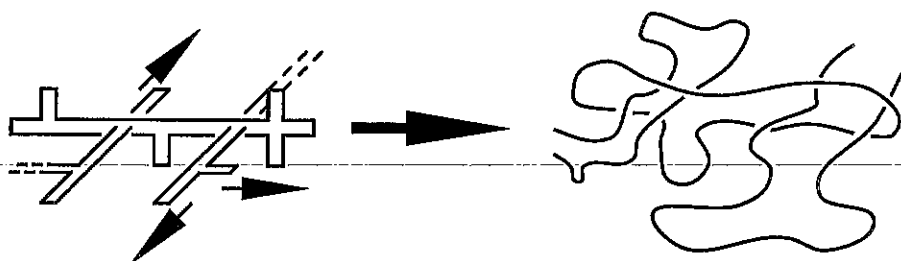


Figure 7.10: Pour un anneau dans un fondu, une conformation en arbre est instable car d'autres brins s'immiscent et tendent à gonfler la conformation.

Figure 7.10: A tree-like conformation of a ring in a melt is unstable: other strands intrude and tend to make the conformation swell.

dans le cas où la maille du réseau a la dimension du tube d'Edwards. Mais dans un réseau permanent, la présence de l'anneau induit une légère déformation du réseau et donc un coût élastique: il y a un effet de volume exclu à grande distance [128]. Il s'ensuit un gonflement de l'objet, calculé par Parisi et Sourlas [126] et par Daoud et Joanny [127]:

$$R \propto N^{1/2} \quad (7.32)$$

La statique d'un anneau dans un fondu d'anneaux identiques, en revanche, est mal connue. Dans une première approche, on peut supposer que pour chaque anneau, l'effet des autres anneaux est identique à celui d'un réseau, mais sans volume exclu: le réseau des autres anneaux est capable d'équilibrer les fluctuations de concentration par migration des molécules et ne donne donc pas lieu à une énergie élastique de déformation. Cet argument conduit à $R \propto N^{1/4}$ (équation 7.31). C'est celui de Khokhlov et Nechaev en 1985 [125] et ils en déduisent que $R \cong aN^{1/3}$ puisque la dimension fractale de l'objet ne saurait excéder la dimension de l'espace ($d = 3$) à cause de l'encombrement stérique. Notons que ce dernier argument ne vaut en fait ici que pour de très hauts poids moléculaires ($N > N_e^3$), pour lesquels le rayon donné par l'équation 7.31 violerait effectivement les contraintes stériques (qui imposent la condition $R \geq aN^{1/3}$).

Certes, les anneaux exercent des contraintes topologiques mutuelles du fait que, non enchevêtrés au départ, ils demeurent non enchevêtrés, et l'on s'attend à un rayon de giration sensiblement diminué par rapport à celui d'une chaîne linéaire de même masse ($R \cong aN^{1/2}$). Mais le mouvement des autres anneaux implique qu'une conformation arborescente (figure 7.9) n'est pas stable car d'autres brins vont s'immiscer (figure 7.10) et produire un gonflement de la conformation. Le rayon de giration réel est donc sans doute intermédiaire entre celui de l'animal (équation 7.31) et celui de la chaîne gaussienne. En 1986, Cates et Deutsch ont présenté (comme conjecturale) une approche [129] où ils prennent en compte deux effets antagonistes; ils écrivent une énergie libre:

$$\frac{F}{kT} \cong \frac{Na^2}{R^2} + \frac{R^3}{Na^3} \quad (7.33)$$

Le premier terme est une énergie de confinement du polymère (voir au paragraphe 3.1.3 l'équation 3.47) et le second terme est censé rendre compte des interactions topologiques

répulsives entre anneaux: il correspond à une pénalité d'environ kT pour chaque paire d'anneaux qui se recouvrent (R^3/Na^3 est le nombre moyen d'anneaux qui traversent le volume de l'anneau considéré). Ils obtiennent ainsi un rayon de giration

$$R \cong aN^{2/5} \quad (7.34)$$

de l'anneau en fondu, intermédiaire entre le cas gaussien et le cas dense.

7.2.5 Point de gel

Nous sommes à présent en mesure d'évaluer le point de gel, dans le cadre des hypothèses faites. Nous les rappelons brièvement:

1. conformation gaussienne des anneaux N ;
2. conformation gaussienne des précurseurs P avant fermeture;
3. indépendance des probabilités de liaison entre les P et un N donné;
4. indépendance des probabilités de liaison entre les N et un P donné;
5. expression 7.30 pour la probabilité f .

La première hypothèse impose, comme nous l'avons vu plus haut, de prendre des anneaux N pas trop grands (cf. paragraphe 7.2.4).

Les hypothèses 2 et 3 ont été justifiées au paragraphe 7.2.3.

L'hypothèse 4 est plus difficile à justifier, comme il a été dit plus haut; mais on peut arguer du fait qu'une expression approchée de l'équation 7.28, $W_{P,n} = f^n \cdot [n_{\max}!]/[n!(n_{\max} - n)!]$, s'obtiendrait à partir du raisonnement menant à $f \cong \exp(-N_0/P)$ (équation 7.30), en considérant un cylindre dont la section a été augmentée d'un facteur n .

Enfin, pour n'être pas véritablement justifiée, l'hypothèse 5 est confortée par la forte ressemblance de la fonction $f(P)$ (équation 7.30 et figure 7.8) et de la courbe relative aux expériences de piégeage d'anneaux dans un gel en formation, menées par Clarson, Mark et Semlyen [134].

Le point de gel (critère 7.10) s'écrit maintenant, compte tenu des équations 7.8, 7.9, 7.27, 7.29 et 7.30:

$$\tilde{\nu}_{N,P} \cdot \tilde{\nu}_{P,N} = (p_{\max} - 1)(n_{\max} - 1) \cong P^{1/2}(P^{1/2}Nc_Pa^3 - 1) \exp[-2N_0/P] \geq 1 \quad (7.35)$$

On retiendra que pour $P > N_0$, le critère s'écrit:

$$c_P \geq c_P^c = \frac{1}{NP^{1/2}a^3} \quad (7.36)$$

Si $\phi = Pa^3c_P$ est la fraction volumique des chaînes P introduites, on a donc finalement les conditions:

$$\phi_c = \frac{P^{1/2}}{N} \exp[2N_0/P] \leq \phi \leq \phi^* = P^{-1/2} \quad (7.37)$$

où la première inégalité provient du critère 7.35 de point de gel et où la seconde inégalité nous assure que les chaînes P ne réagissent pas entre elles (équation 7.3). Cette double

inégalité laisse a priori une faible latitude pour le choix des paramètres, si l'on se restreint à des anneaux N non sensibles à l'effet de réseau ($N \leq N_e$).

En prenant $N_0 \approx N_e \approx 300$ (valeurs réalistes pour le polystyrène par exemple), on peut choisir $N = 300$ (limite admissible pour éviter l'effet de réseau) et $P = 100$. La valeur $\phi_c \approx 0.07$ du point de gel, donnée par l'équation 7.37 ci-dessus, est inférieure à la concentration de recouvrement des chaînes P , $\phi^* \approx 0.1$. L'expérience apparaît donc ainsi comme marginalement réalisable.

Cependant, comme il vient d'être dit, le principe du calcul présenté ici s'appliquerait à des anneaux de plus grande taille, dont la statistique s'écarterait sans doute notablement d'une statistique gaussienne (paragraphe 7.2.5); seule l'expression des quantités p_{\max} et n_{\max} (équations 7.24 et 7.27) devrait alors être révisée. Signalons également que la construction du gel pourrait également s'effectuer en présence de solvant. Une large gamme des paramètres s'offre donc pour la préparation d'un tel gel, même si l'évaluation explicite du point de gel qui précède n'a été menée que dans un cadre assez restreint.

7.3 Remarques et conclusions

Au terme de cette étude sur la faisabilité d'un gel olympique, nous apportons, dans les paragraphes qui suivent, quelques nuances et perspectives:

- La méthode de calcul utilisée sous-estime légèrement le point de gel (paragraphe 7.3.1).
- On peut utiliser de grands anneaux N pour la synthèse d'un gel olympique. En revanche, l'usage de précurseurs P de grande taille risquerait d'introduire des effets parasites (paragraphe 7.3.2).
- Il est probable qu'un gel olympique, du moins s'il n'est pas trop éloigné du point de gel, ait des propriétés élastiques légèrement différentes de celles d'un gel classique (paragraphe 7.3.3).

7.3.1 Remarques sur la méthode de calcul sur des arbres

Le problème le plus général, abordé par la méthode de Gordon (paragraphe 7.2.2), fournit un critère de gélification (équation 7.10) et une évaluation de l'importance de l'amas infini (équation 7.20). Notons que dans ce cas, l'arbre des anneaux se construit pas à pas: le nombre de branches partant de chaque noeud (anneau) a une distribution statistique, mais n'est pas déterminé à l'avance (figure 7.11a). Dans le cas particulier que nous avons traité ici (paragraphe 7.2.3), les probabilités indépendantes et le nombre maximal (p_{\max} ou n_{\max} , équations 7.24 et 7.27) de voisins sur l'arbre, mènent à des lois binomiales (équations 7.25, 7.26, 7.28 et 7.29). Nous pouvons donc tracer un arbre (figure 7.11b) représentant non pas les voisins effectifs de chaque anneau (ceux auxquels il est lié), mais les voisins possibles (au nombre de p_{\max} ou n_{\max} selon le cas). La réalité de la liaison est alors indiquée par la présence d'un lien selon une branche de l'arbre. Il s'agit d'un arbre de Cayleigh particulier: il comporte deux types de sommets, avec p_{\max} ou n_{\max} branches

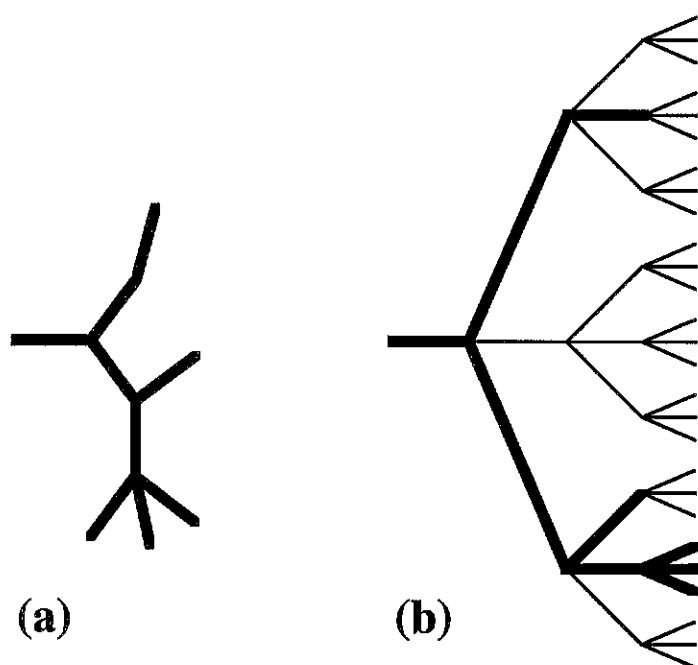


Figure 7.11: La construction d'un arbre infini avec des probabilités bien définies à chaque étape (a) est équivalente, dans notre cas des probabilités indépendantes et des lois binomiales, à la percolation sur un arbre de Cayleigh (b).

Figure 7.11: The progressive construction of an infinite tree with well-defined probabilities at each stage (a) is equivalent, in our case of independent probabilities and binomial laws, to a percolation problem on a Cayleigh tree (b).

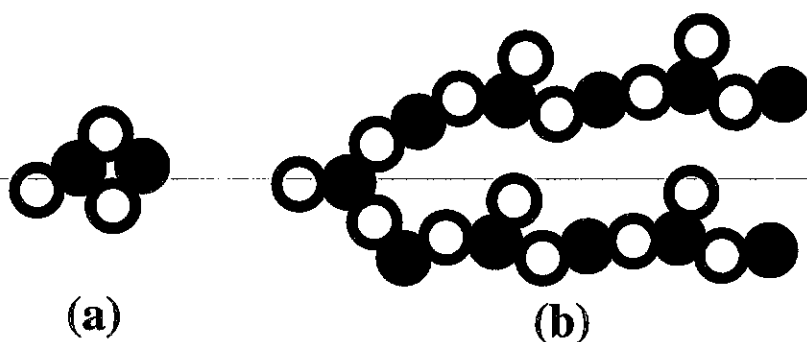


Figure 7.12: Certaines configurations réelles d'amas comportent des boucles (a); la technique des arbres les assimile à tort à des amas infinis (b).

Figure 7.12: Some real cluster configurations include loops (a). The tree method treats them wrongly as infinite clusters (b).

selon la génération. Le problème est alors équivalent à une percolation de liens sur cet arbre: la probabilité de présence d'un lien est la quantité f (équation 7.30).

Notons enfin que l'approche en arbre traite certaines configurations réelles comportant des boucles (figure 7.12a) comme des configurations avec un nombre infini d'anneaux (figure 7.12b). Ainsi, cette approche surestime légèrement la probabilité d'apparition d'un amas infini; nous retiendrons donc que cette approche sous-estime légèrement le seuil de gélification.

7.3.2 Cas de chaînes P longues

Si l'on s'affranchit du cadre restreint des calculs présentés ici, on peut prendre des anneaux N assez grands. Il est alors possible de choisir des chaînes P plus longues. Celles-ci peuvent alors subir l'effet de réseau des anneaux environnants ($P > N_e$). Leur mouvement, essentiellement de reptation, est alors considérablement ralenti. D'une part, la réaction de fermeture des chaînes P étant ralentie, il devient sans doute difficile de supposer, comme nous l'avons fait, que toutes les réactions ont lieu simultanément; d'autre part, la reptation risque de favoriser les réactions inter-chaînes (paragraphe 7.1.2) même en-deçà de la concentration de recouvrement.

L'étude détaillée de ces effets ne trouverait pas sa place ici, puisque la statique des grands anneaux N est mal connue (paragraphe 7.2.4) et que ce cas n'a donc pas été traité quantitativement. Néanmoins, on s'affranchit de ces limitations en se restreignant à des chaînes P pas beaucoup plus longues que la masse d'enchevêtrement, N_e , ce qui laisse une grande liberté si l'on a pu synthétiser de grands anneaux N .

7.3.3 Des propriétés élastiques spécifiques?

Clarson, Mark et Semlyen ont étudié le piégeage d'anneaux (préalablement préparés) par un gel en cours de formation, mais personne, à notre connaissance, n'a tenté de réaliser un "gel olympique" tel que celui décrit ici. Il peut être intéressant de noter qu'un tel gel pourrait cependant avoir des propriétés élastiques assez particulières.

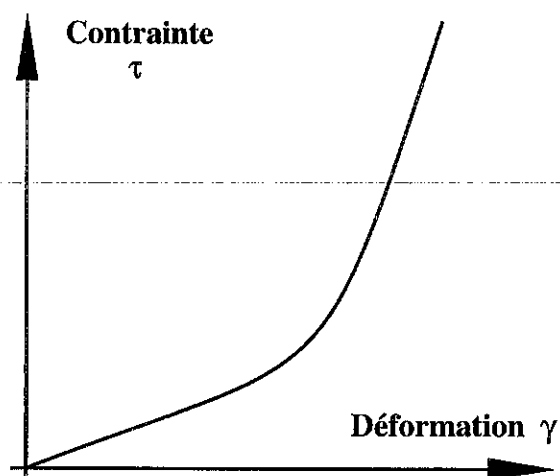


Figure 7.13: Comportement élastique putatif d'un gel olympique sous déformation: le module élastique (pente de la courbe) deviendrait plus important au-delà d'une certaine déformation.

Figure 7.13: Possible behaviour of an olympic gel under deformation: the elastic modulus (curve slope) should become more important beyond some deformation threshold.

On peut en effet imaginer que le *module élastique statique du gel augmente avec la déformation*, et ceci d'autant plus qu'il a été synthétisé près du point de gel. En effet, de nombreux anneaux sont alors non liés. Ils ont alors pu être retirés du gel par lavage (comme celles d'un gel classique peu réticulé, dont de nombreuses chaînes se sont extraites après la synthèse). A l'état sec, les molécules du gel sont alors très peu contraintes. En effet, la réticulation est ici assurée par des *enchevêtrements distants*, qui laissent aux chaînes une certaine liberté, en particulier celle de coulisser, lorsque le gel est au repos ou peu sollicité. Sous plus forte contrainte, les enchevêtrements distants viennent en quelque sorte en butée; ils se comportent alors comme des points de réticulation classiques et l'on s'attend à avoir un comportement de gel classique. On s'attend donc à un module élastique faible aux petites déformations, contrairement au cas d'un gel classique (figure 7.13).

Les présentes considérations sont très spéculatives à ce stade, mais pourraient motiver de plus amples recherches théoriques et surtout expérimentales.

Chapitre 8

Etalement d'une goutte par effet Josephson

Introduction

On a solid substrate, superfluid ^4He may form stratified liquid films (above a solid ^4He layer). Assuming the existence of these films, we analyse [10] the dynamics of wetting for a two-layer droplet which tends to spread and transform into a one-layer droplet (at low temperature: no vapour is present). The permeation between layers, which exists in classical liquids, is replaced here by a Josephson coupling. Spreading should occur *via* Josephson vortices that drift towards the centre of the droplet.

8.1 Version brève de l'article

Objet de l'étude

Certains liquides classiques développent une structuration en marches lors de l'étalement sur un substrat solide. L'épaisseur quantifiée de ces marches correspond alors à des dimensions moléculaires (références 1 à 3 de l'article ¹ reproduit ci-dessous, section 8.2). La dynamique de l'étalement dans ces étapes finales est bien décrite par un modèle fondé sur la perméation des molécules entre les couches (due à un abaissement du potentiel chimique) et sur la friction inter-couches, en supposant que chaque couche se comporte comme un liquide incompressible (références 4 et 5 de l'article ci-dessous).

Il est apparu récemment que près d'une surface solide, l'hélium superfluide pourrait présenter des oscillations importantes de son paramètre d'ordre $\psi(z)$ (et donc de la fraction superfluide du liquide) en fonction de la distance à la paroi (référence 8). Ce résultat suggère qu'il puisse exister des gouttes stratifiées de ^4He en fin d'étalement. Nous supposons que les oscillations de densité superfluide conduisent dans ce cas à une interaction faible entre les couches, sous la forme d'une jonction Josephson ².

Le but de l'étude est de donner une description qualitative de la dynamique de l'étalement dans ces conditions. On suppose cependant qu'aucune marche cristalline ne risque de constituer une autre jonction Josephson, qu'un film bidimensionnel de ^4He est stable en tant que liquide (qu'il ne s'évapore pas à deux dimensions), enfin que l'étalement du film est le seul processus de mouillage (pas de transfert par la phase vapeur).

Courant de Josephson dans la région à deux couches

On considère une goutte unidimensionnelle, à symétrie de translation selon l'un des axes horizontaux, y . W_i désigne l'énergie d'un atome d'hélium dans la couche i (avec $i = 1$ ou 2), μ_i son potentiel chimique, v_i la vitesse horizontale de la couche i , δ_i la dilatation locale, p_i la pression, ϕ_i la phase macroscopique de chaque couche et $\phi \equiv \phi_1 - \phi_2$ leur différence, J est le courant de Josephson, F l'énergie du fluide par unité de surface du substrat, Ω le volume d'un atome, M sa masse, a^2 la surface moyenne qu'il occupe sur le substrat, c la vitesse du son.

Les premières équations (1 à 7) donnent les relations classiques entre ces grandeurs. Dans l'expression du potentiel chimique (équation 7), on a négligé le terme cinétique $Mv_i^2/2$ en supposant que les vitesses en jeu sont suffisamment faibles.

Si l'on introduit une longueur caractéristique l (équation 9), les relations précédentes fournissent l'équation d'évolution de la différence de phase ϕ (équation 8). Elle a la structure d'une équation d'ondes.

¹Les références et les équations mentionnées ici sont toujours celles de l'article [10] reproduit à la section 8.2.

²Notons cependant que cette jonction est continue (elle est bidimensionnelle), à la différence des jonctions Josephson envisagées habituellement.

Ondes progressives

En écrivant $u = x + Vt$ et $\tilde{l} = l\sqrt{1 - V^2/c^2}$, et en posant $\phi(u) \equiv \phi(x, t)$, on constate que l'équation 8 se met sous la forme de l'équation du mouvement d'un pendule pesant (équation 10) de longueur $R = g\tilde{l}^2/2$ et au repos en $\phi = \pi$ en fonction du temps u .

La constante Q de l'intégrale première détermine le type de mouvement: oscillant pour $Q < 1$, rotation pour $Q > 1$ (et soliton pour $Q \equiv 1$). En choisissant $Q > 1$, on obtient pour le superfluide une dynamique de vortex (figure 1b), tous orientés dans le même sens et séparés par une distance D (équation 15). L'extension horizontale du champ de vitesse de chaque vortex est de l'ordre de \tilde{l} . Si l'on avait choisi $Q < 1$, les vortex auraient eu alternativement un sens de rotation opposé; une telle solution ne peut pas être stable (les vortex s'attirent et s'annihilent).

Si v_s désigne la vitesse de la marche séparant le domaine à une couche et la région à deux couches (figure 2 de l'article) et si l'on tient compte de la conservation de la matière (équation 18) et d'une condition de pression nulle à la marche (équation 19a), on constate que la marche progresse à la vitesse des vortex, qui est donnée par l'équation 20. C'est le résultat principal: *la marche d'épaisseur est animée d'une vitesse de progression constante*.

La vitesse et la distance de séparation des vortex (équations 20 et 22) ne dépendent finalement que de l'énergie interfaciale W , mais l'extension spatiale \tilde{l} de chaque vortex dépend aussi de la force Λ du couplage Josephson (équation 9).

Discussion

1. L'énergie interfaciale W devrait être faible par rapport à Mc^2 ; la vitesse V devrait donc être bien plus faible que la vitesse du son, peut-être de l'ordre de 10m/s.
2. Nous n'avons pas abordé les mécanismes possibles de dissipation au centre de la goutte dans une géométrie tridimensionnelle réelle (figure 1a).
3. Au cours de l'étalement que nous avons décrit, l'ensemble du fluide est en mouvement. Cette situation est très différente de celle des fluides classiques où seuls la région à une couche, ainsi qu'un voisinage de la marche, sont en mouvement.
4. La bicouche devrait toujours évoluer vers la solution des vortex, présentée ici.

8.2 Article: Josephson Droplets

JOSEPHSON DROPLETS.

C. Gay, P.-G. De Gennes, R. Kant

Collège de France, 11, Place Marcelin Berthelot,
75231 Paris Cedex 05, France.

PACS.	68.45.Gd	Wetting.
PACS.	67.40.Rp	Film and weak link transport.
PACS.	67.40.Vs	Vortices and turbulence.

Abstract.

On a solid substrate, superfluid ^4He may show stratified liquid films (above a solid ^4He layer). Assuming the existence of these films, we analyse the dynamics of wetting for a two-layer droplet which tends to spread and transform into a one-layer droplet (at low temperature: no vapor phase is present). The permeation process between layers, which exists in classical liquids, is replaced here by a Josephson coupling. Spreading should occur via Josephson vortices that drift towards the center of the droplet.

1. General aims.

Many classical liquids, when spontaneously spreading on a solid surface, show "Aztec pyramids", i.e. layers of quantized thickness; the bottom layers are spreading while the top layers shrink [1-3]. The dynamics of Aztec pyramids can be roughly understood using two concepts [4,5]:

- (a) a mutual friction between layers with different horizontal velocities,
- (b) a permeation process, according to which a molecule, e.g. from layer 2, can jump into layer 1 if this corresponds to a drop in chemical potential.

What happens if we substitute a superfluid — liquid ^4He — to the classical fluid? Recent calculations by J.W.Woods Halley and C.E.Campbell [6] show that near a solid substrate the density $|\psi^2(z)|$ and the superfluid order

parameter $\psi(z)$ display marked oscillations, when plotted as a function of the distance z from the solid part. This evokes two reactions:

- (a) the $|\psi^2|$ oscillations suggest that we may have stratified droplets
- (b) the minima in $|\psi^2|$ imply that exchanges between layers should occur via a relatively weak Josephson coupling.

Our aim in the present note is to get a qualitative picture of what might happen with a superfluid Aztec pyramid (Fig 1) when it tends to spread. Of course there are many provisos:

- (1) we assume that the solid is ideally flat (no crystalline steps): a single step on a crystal substrate may be enough to generate a completely different type of Josephson coupling for a one-layer liquid film (the step edge is a region of weaker attraction between solid and ^4He ; thus, it may act as a weak junction between the films on each side).
- (2) we assume that ^4He can exist in the form of a dense one-layer film: i.e. , that the two-dimensional liquid does not spontaneously transform into a 2D vapor. For classical liquids, this condition turns out to be rather stringent.
- (3) we also assume that ^4He vapor pressure above the films (in 3D) is negligible: we want to avoid wetting processes which would take place from a droplet to a dry surface via the gas phase.

2. Josephson flow in the two-layer region.

Our model is described on Fig 1b. Helium atoms in the i -th layer have an energy (due to Van der Waals interactions with the solid substrate) W_i and we assume $W_2 - W_1 = W > 0$. This corresponds to a condition of complete wetting. In each layer, we have a horizontal velocity

$$v_i = (\hbar / M) \partial_x \varphi_i, \quad (1)$$

where φ_i is the superfluid phase, M being the ^4He mass.

For the moving vortices which will be of interest here, we cannot directly assume that the fluid is incompressible; thus, the conservation equation is of the form:

$$\partial_x v_1 - \partial_t \delta_1 = J = -\partial_x v_2 + \partial_t \delta_2, \quad (2)$$

where δ_i is the local dilatation of the fluid in layer i , and $J = J_{2 \rightarrow 1}$ is a Josephson current[7] from layer 2 to layer 1, measured as a fluid vertical velocity divided by the interlayer distance. It is also the number of atoms that pass through an atomic area in the horizontal plane per unit time. It can be expressed as:

$$J = (\Lambda / \hbar) \sin \varphi, \quad (3)$$

where Λ is a Josephson coupling (per ^4He atom) and $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ is the phase difference between layers. These equations can be related to a simple energy structure

$$F = \frac{1}{a^2} \int dx dy \left\{ \frac{\hbar^2}{2M} [(\partial_x \varphi_1)^2 + (\partial_x \varphi_2)^2] - \Lambda \cos \varphi + \frac{p_1^2 + p_2^2}{2Mc^2} \Omega^2 \right\} \quad (4)$$

where a^2 is the area per ^4He (assumed to be the same in both layers), Ω ($\approx a^3$) the volume per ^4He atom and ρ the density. In eq(4), the first term is kinetic; the second describes the Josephson coupling; the third is an elastic energy with a sound velocity c . The pressures p_i are related to the dilatations δ_i via:

$$\Omega p_i = -Mc^2 \delta_i \quad (5)$$

Ultimately, we need the rate equations for the phase:

$$\hbar \partial_t \varphi_i = -\mu_i, \quad (6)$$

where μ_i is the chemical potential of the i -th layer:

$$\mu_i = \mu_b + W_i + p_i \Omega, \quad (7)$$

μ_b being the bulk value. In fact, the complete chemical potential takes into account the molecule kinetic energy: $\mu_i = \mu_b + Mv_i^2 / 2 + W_i + p_i \Omega$, but here, we assume that fluid velocities are small enough for this extra term to be neglected.

Combining eqs(1-3, 5-7) we arrive at the basic equation for the relative phase:

$$\partial_x^2 \varphi - (1/c^2) \partial_t^2 \varphi = (2/l^2) \sin \varphi \quad (8)$$

where we have introduced a characteristic length l related to the Josephson coupling Λ through:

$$\Lambda = \hbar^2 / Ml^2 \quad (9)$$

To solve equation (8) we shall consider that the droplet is infinite in size. Solving from one edge naturally leads to traveling wave solutions with a constant (atmospheric) pressure condition at the step; this is done in the next section.

3. Traveling waves.

We can search for solutions to eq(8) in the form of waves propagating towards the inside of the droplet with a certain velocity V : $\varphi(x, t) = \varphi(u)$, where $u = x + Vt$. We arrive at the standard soliton form

$$\partial_u^2 \varphi = (2/\tilde{l}^2) \sin \varphi, \quad (10)$$

with $\tilde{l} = (1 - V^2/c^2)^{1/2} l$ (Eq(10) is the equation of movement of a pendulum of length $R = g\tilde{l}^2/2$ (angle $\varphi = \pi$ at rest) as a function of "time" u).

The constant Q in the first integral

$$(\partial_u \varphi)^2 = (4/\tilde{l}^2)(Q - \cos \varphi) \quad (11)$$

could be taken as smaller than unity (oscillating pendulum); this would correspond to a train of vortices, alternatively clockwise and anticlockwise, all moving to the left with constant velocity V ; but such vortices would attract one another and eventually annihilate. Hence, we rather take $Q \geq 1$ (high-energy, rotating pendulum). Solutions of eq(10) now have the shape of Figure 2. The superfluid phase difference $\varphi(x, t)$ is now derived from the second integration:

$$\int_0^\varphi d\theta (Q - \cos \theta)^{-1/2} = 2(x + Vt - x_0)/\tilde{l} \quad (12)$$

where x_0 is an integration constant. Of course, this is directly related to elliptic functions as defined in ref [8]:

$$\varphi(x, t) = \pi + 2\text{am}\left(\sqrt{Q+1} \frac{x + Vt - \tilde{x}_0}{\tilde{l}} \middle| \frac{2}{Q+1}\right) \quad (13)$$

where \tilde{x}_0 is a constant given by $\tilde{x}_0 = x_0 + D/2$, with the inter-vortex distance D given by eq(15). If we assume that fluid velocity is equal in both layers but opposite in sign, at any position and time, then the velocity field is readily derived from the first integral (eq 11):

$$v_1(x, t) = -v_2(x, t) = (\hbar/2M)\partial_x \varphi(x, t) = (\hbar/M\tilde{l})\sqrt{Q - \cos \varphi} \quad (14)$$

Velocity oscillates between minimum value $\hbar\sqrt{Q-1}/M\tilde{l}$ and maximum value $\hbar\sqrt{Q+1}/M\tilde{l}$. High-velocity regions are confined to a region whose extension is of order \tilde{l} : we call them vortices (see Figure 2). The inter-vortex distance D is given by $\varphi(u+D) = 2\pi + \varphi(u)$, i.e.:

$$D = \tilde{l} \int_0^\pi d\theta (Q - \cos \theta)^{-1/2} \quad (15)$$

For Q close to unity, D is large (soliton limit): $D \approx (\tilde{l}/\sqrt{2})\ln(32/Q-1)$. For $Q \rightarrow \infty$, D is small: $D \approx \pi\tilde{l}/\sqrt{Q}$.

The mean fluid velocity in layer 1 is:

$$\langle v_1 \rangle = (\hbar/2M) \langle \partial_x \varphi \rangle = \hbar\pi / MD \quad (16)$$

This corresponds to quantization of circulation. A long circuit (length L) enclosing L/D vortices, with a circulation $2\pi\hbar/M$ per vortex, gives a total circulation:

$$\oint \mathbf{v}_t ds = 2L \langle v_1 \rangle = (L/D) 2\pi\hbar / M \quad (17)$$

The position $x_s(t)$ of the step is given by the condition that no fluid should go through the step:

$$-v_s(t) \equiv \partial_t x_s(t) = v_2(x_s(t), t) \quad (18)$$

The zero-pressure condition at the step also imposes constant step velocity v_s :

$$\begin{aligned} \hbar \partial_t \varphi(x_s(t), t) &= W - \Omega p(x_s(t), t) = W \\ &= \hbar V \partial_x \varphi(x_s(t), t) = 2MV v_s(t) \end{aligned} \quad (19)$$

Constant phase derivative at the step also implies constant phase. Hence, the step velocity is equal to the vortex drift velocity: $v_s = V$. From eq(19), we finally get:

$$v_s = V = \sqrt{W / 2M} \quad (20)$$

This is in fact also the average fluid velocity $\langle v_1 \rangle$:

$$\langle v_1 \rangle = V \quad (21)$$

A compact derivation of this simply uses the relation between frequency (W / \hbar), wave vector ($2\pi / D$) and velocity (V) for a traveling wave:

$$(2\pi / D) V = W / \hbar \quad (22)$$

Comparing this with eqs(16, 20) yields eq(21).

The inter-vortex distance D can be readily derived from equations (20, 22):

$$D = \hbar \pi \sqrt{2 / MW} \quad (23)$$

Note from eqs(20, 23) that the drift velocity and the spacing of vortices depend only on the interfacial energy W ; but the vortex aspect ratio D / \tilde{l} also depends on the Josephson coupling energy Λ .

4. Discussion.

1) The main conclusion from our (tentative) analysis is that a two-layer droplet should spread at a constant velocity V . From eq(20), we see that $(V / c)^2 = W / 2Mc^2$. The factor Mc^2 is comparable to the binding energy of liquid ^4He . The interfacial energy W is due to Van der Waals interactions between the solid substrate and the fluid — mediated through one or two layers of solid ^4He . Even when the substrate is of high polarisability, we do not expect a large W , because the thickness of the solid ^4He layer should then increase. Thus we expect W / Mc^2 to be constantly small, and V may be in the range of 10 meters per second.

2) Interfacial energy is transformed into kinetic energy. But we do not discuss dissipation. For a three-dimensional case, where the ingoing vortices annihilate in the center of the droplet. At this point, they may create various types of excitations : phonons, evaporated ^4He atoms, etc.

3) In our picture, all the droplet is set into motion: this is very different from the behavior of classical fluids, where only a small annulus at the edge of the second layer carries the action.

4) Our picture describes a steady state contraction of the upper layer. We have not discussed how this state may be reached, starting with some prescribed initial conditions:

a) if, at $t = 0$, the pressure in all parts of the droplet was atmospheric pressure, then the chemical potential difference between layers would originally be equal to W and then oscillate with time, as the relative phase would start to precess at all points simultaneously: at later times, the influence from the step would propagate inwards and should probably lead to the vortex solution (eqs 13, 14).

b) if, at $t = 0$, the pressures had canceled the difference in chemical potential ($\Omega p_1 + W_1 = \Omega p_2 + W_2$), a pressure wave should start from the edge of layer 2, and/or a rarefaction wave from the edge of layer 1; they should propagate (roughly at velocity c) inwards: this tends to lead us back to the starting point (a). Hence, in any case, the system should probably evolve towards the vortex state.

Acknowledgments : The research was initiated by discussions with J. Woods Halley and C.E. Campbell, on the organisation of the helium near a solid surface.

References and notes

- [1] F. Heslot, N. Fraysse, A.M. Cazabat ; *Nature* ; 338, 640 (1989).
- [2] F. Heslot, A.M. Cazabat, P. Levinson ; *Phys. Rev. Lett.* ; 62, 1286 (1989).
- [3] F. Heslot, A.M. Cazabat, P. Levinson, N. Fraysse ; *Phys. Rev. Lett.* ; 65, 599 (1990).
- [4] A.M. Cazabat, P.G. de Gennes ; *C.R. Acad. Sci. (Paris)* ; 310 II, 1601 (1990).
- [5] D. Ausserré, F. Brochard-Wyart, P.G. de Gennes ; *C.R. Acad. Sci (Paris)* ; 320, 131 (1995).
- [6] J. Woods Halley, C.E. Campbell ; Private communication (October 1995).
- [7] B.D. Josephson ; *Rev. Mod. Phys.* ; 36, 216 (1964).
- [8] see for instance M. Abramowitz, I.A. Stegun (Eds), Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, Inc., New-York 1972.

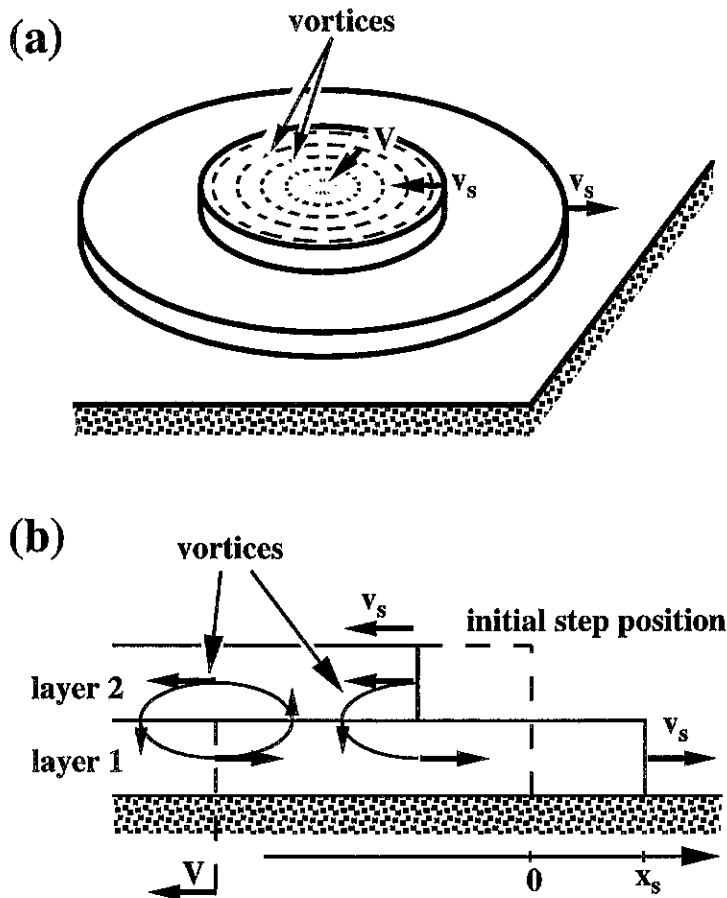


Figure 8.1: Spreading of a superfluid droplet made of two layers. (a) Circular droplet. In the course of spreading, vortices converge towards the center, and annihilate there. (b) Semi-infinite, 1D model of the droplet. Vortices drift towards the left side. At the starting time $t = 0$, the two layers made a double step at $x = 0$.

Figure 8.1: Étalement d'une goutte superfluide constituée de deux couches. (a) Goutte circulaire. Au cours de son étalement, des vortex convergent vers le centre et s'y annihilent. (b) Modèle unidimensionnel et semi-infini de la goutte. Les vortex dérivent vers la gauche. À l'origine des temps, les deux couches forment une double marche en $x = 0$.

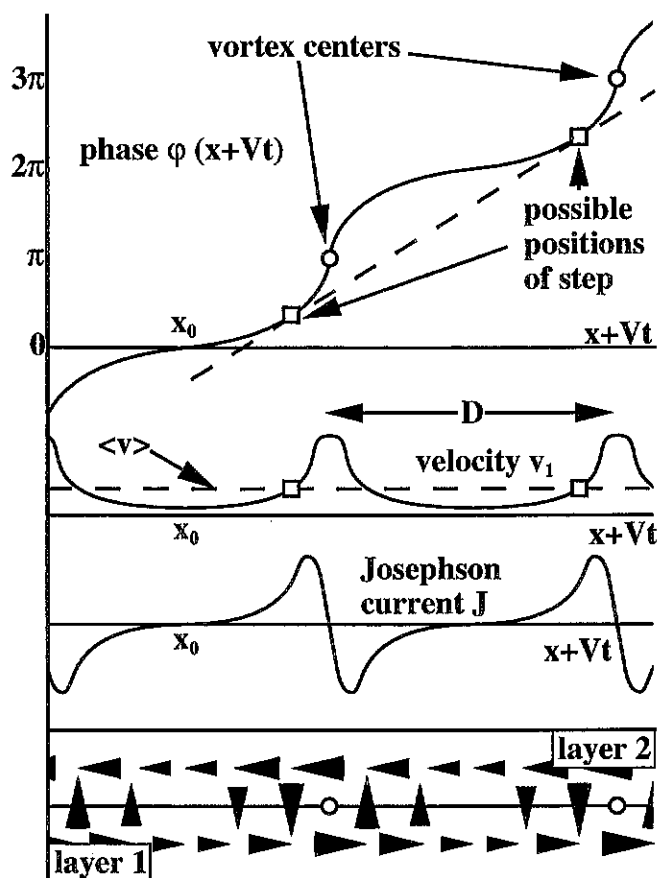


Figure 8.2: Indicative phase profile of the vortex train. The circles indicate the vortex centers. The points marked with a square are allowed positions for the step, following equation (20).

Figure 8.2: Profil indicatif de la phase dans le train de vortex. Les cercles indiquent le centre des vortex. Les points marqués d'un carré sont les positions possibles de la marche, d'après l'équation (20).

Conclusion

Au terme de cette étude, nous souhaitons souligner quelques axes possibles de recherche qui ont été évoqués, soit parce qu'ils prolongeraient directement certains des résultats présentés, soit parce qu'il est apparu qu'un approfondissement était nécessaire.

L'étude de la statique d'une chaîne (paragraphe 3.2.5), d'une brosse et d'une étoile (paragraphe 4.3.3) dans un fondu chimiquement différent, a fait apparaître un régime de conformation (régime d'incompatibilité marginale) qu'il pourrait être possible de mettre en évidence. Il en est de même du régime gaussien d'une étoile comportant quelques bras seulement, plongée dans un fondu compatible (paragraphe 4.3.2).

L'écart entre les mesures rhéométriques et les prédictions des modèles de reptation pour les polymères fondus traduit une sorte d'effet de mémoire du milieu. La modélisation actuelle de cet effet (paragraphe 3.4.4) est cependant incomplète (car elle s'applique telle quelle seulement aux masses moléculaires extrêmement élevées).

Elle est fondée sur la description de l'influence qu'a le mouvement d'une chaîne donnée sur le mouvement de reptation des autres chaînes. Il n'est pas impossible que le fait de considérer plutôt une région de l'espace et l'ensemble des mouvements de chaînes dans cette région (paragraphe 5.5.1) puisse constituer le fondement d'une approche plus générale.

Des prédictions sur la longueur de pénétration d'un fondu dans une brosse greffée de façon assez dense ont été présentées (section 4.4). Certains tests indirects par des études de mouillage ont été réalisés dans certains régimes. Des mesures directes de profils de concentration par diffusion de neutrons devraient être possibles également, mais il est difficile de préparer des brosses suffisamment denses pour tester l'ensemble des régimes.

Un développement théorique pourrait donc être mené pour le cas des couches de chaînes adsorbées irréversiblement, qui pourraient avoir un comportement similaire à celui d'une brosse.

L'étude du glissement d'un polymère fondu sur une brosse (chapitre 5) a permis de donner une description assez précise du comportement des chaînes greffées et libres.

Un test expérimental serait néanmoins souhaitable pour comparer la validité des modèles existants. Pour les régimes où les expériences de glissement ne permettent pas de trancher, une possibilité de test serait l'étude de la diffusion de polymères en étoile (à faible nombre de bras) dans des fondus compatibles de molécules plus longues.

Des développements théoriques sont également souhaitables, notamment quant à la

description du comportement des chaînes à forte densité de greffage et à grande vitesse (transition à V^{**} au-delà de σ^{**} , voir la conclusion du chapitre 5), quant aux effets de la polydispersité et quant aux décalages d'ordre de grandeur absolus entre les valeurs de longueur d'extrapolation prédites et les valeurs mesurées.

La méthode de séparation décrite au chapitre 6 devrait permettre de fractionner des solutions de polymères branchés statistiques. Il serait intéressant d'étudier les conditions de sa mise en œuvre concrète. Par ailleurs, il serait utile d'évaluer sa résolution pour d'autres types de polymères branchés, comme des copolymères branchés ou des homopolymères en peigne par exemple.

L'étude de la construction d'un gel olympique (chapitre 7) fait apparaître une piste possible: si la synthèse d'un tel gel est réalisable pratiquement et si les conditions expérimentales du point de gel peuvent être déterminées avec précision (masse molaire des molécules, concentration), alors par contre-coup, il serait possible d'extraire de l'information sur la conformation des molécules dans un fondu de polymères en anneau de grande taille, un point encore débattu.

L'étalement d'une goutte d'hélium superfluide pourrait faire apparaître une stratification du liquide, accompagnée d'un mouvement à vitesse constante de la marche entre les couches (chapitre 8). Une observation de la constitution de gradins permettrait seule de confirmer la description proposée.

Conclusion

We now wish to emphasize a few possible research directions that were indicated in the course of this study, either because they would directly follow some of the results, or because it appeared that further work was required.

The study of the static conformations of a chain (paragraph 3.2.5), of a brush and of a star (paragraph 4.3.3) in a chemically different melt, led to the description of the marginal incompatibility regime, which it should be possible to observe. The same remark applies to the Gaussian conformation regime of a star with only a few arms in a compatible melt (paragraph 4.3.2).

The discrepancy between rheometric measurements on molten polymers and the predictions of the reptation models is linked to some memory effects of the polymeric medium. The current modelization of this effect (paragraph 3.4.4) is incomplete, however, since it only applies to very high molecular masses as such.

It relies on the description of the influence of the movement of one, given chain, on the reptation movement of other chains. In contrast, considering a region in space and the chain movements within this region (paragraph 5.5.1) might constitute the basis for a more general approach.

Predictions for the penetration length of a melt inside a densely grafted brush were presented in section 4.4. Indirect tests were carried out in some of the regimes using wetting properties. Direct concentration profile measurements using neutron scattering should also be possible, but sufficiently dense brushes for a test of all the regimes are very difficult to prepare.

Theoretical developments should therefore be carried out for layers of irreversibly adsorbed chains, which might behave very similarly to dense brushes.

The slippage of a polymer melt on a brush was studied (chapter 5) and led to rather precise a description of the behaviour of grafted and mobile chains.

An experimental test would be useful, however, for comparing the validities of current models. For regimes where slippage experiments are unable to give a clear answer, a possible test would be to study the diffusion of star polymers (with only a few arms) in compatibles melts of longer molecules.

Theoretical developments are also needed, especially for the description of chain behaviour at high grafting densities and at high velocities (transition at V^{**} beyond σ^{**} , see conclusion of chapter 5), for polydispersity effects and for the reported discrepancies

between predicted and measured values concerning absolute orders of magnitude of the extrapolation length.

The separation method described in chapter 6 should allow for a fractionation of statistically branched polymer solutions. It would be interesting to study how it could be set up practically. It would also be useful to estimate its performance for other types of branched polymers, like branched copolymers or comb polymers, for instance.

Studying the construction of an olympic gel (chapter 7) leads to possible developments: if the synthesis of such a gel is feasible and if it is possible to determine precisely the experimental conditions of the gelation point (molar masses of the molecules, concentration), then it should be possible, conversely, to extract information concerning the molecule conformations in a melt of large, non-concatenated polymer rings, which are still a matter of debate.

The spreading of a superfluid helium droplet might display a stratification of the liquid and a movement of the steps between layers at constant velocity (chapter 8). Only an observation of such steps could confirm the description that is given.

Bibliographie

- [1] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, C. Gay, P.-G. de Gennes et J.-L. Viovy, *J. Phys. II France*, **5**:491–495, 1995.
- [2] F. Brochard-Wyart, C. Gay et P.-G. de Gennes, *Macromol.*, **29**:377–382, 1996.
- [3] C. Gay, *J. Phys. II France*, **6**:335–353, 1121, 1996.
- [4] C. Gay, Unpublished work, 1997.
- [5] E. Raphaël et C. Gay, Unpublished work, 1997.
- [6] C. Gay et E. Raphaël, *J. Phys. II France*, **6**:587–591, 1996.
- [7] C. Gay, *Macromol.*, **30**:5939–5943, 1997.
- [8] C. Gay, P.-G. de Gennes, E. Raphaël et F. Brochard-Wyart, *Macromol.*, **29**:8379–8382, 1996.
- [9] E. Raphaël, C. Gay et P.-G. de Gennes, *J. Stat. Phys.*, ? :à paraître, 1997.
- [10] C. Gay, P.-G. de Gennes et R. Kant, *Europhys. Lett.*, **34**(8):581–586, 1996.
- [11] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
- [12] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1971.
- [13] R. J. Young et P. A. Lovell, *Introduction to Polymers 2nd Ed*, Chapman and Hall, London, 1991.
- [14] R. Spitz et T. Saudemont, *L'Act. Chim. (R)*, **4**:5–12, 1996.
- [15] W. W. Graessley, *The entanglement concept in polymer rheology*, Advances in polymer science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- [16] M. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **22**:13–34, 1990.
- [17] A. V. Ramamurthy, *J. Rheol.*, **30**(2):337–357, 1986.
- [18] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, New York, 1969.

- [19] P. A. Pincus, *Macromol.*, **9**:386–388, 1976.
- [20] A. Silberberg, *J. Coll. Interf. Sci.*, **90**:86–91, 1982.
- [21] P.-G. de Gennes, Unpublished work, 1996.
- [22] J. C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.*, **39**:95, 1977.
- [23] C. Domb, *Adv. Chem. Phys.*, **15**:229, 1969.
- [24] D. S. McKenzie, *Phys. Rep.*, **27C**:35, 1976.
- [25] E. Brézin, J. C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. D*, **15**:1544–1558, 1977.
- [26] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**:51, 1942.
- [27] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**:151, 1942.
- [28] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**:1712, 1942.
- [29] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**:303, 1949.
- [30] S. F. Edwards, *J. Phys.*, **A 8**:1670, 1975.
- [31] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Univ. Press, New York, 1986.
- [32] E. Raphaël, G. H. Fredrickson et P. A. Pincus, *J. Phys. II France*, **2**:1811–1823, 1992.
- [33] P.-G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **61**:313–315, 1977.
- [34] P.-G. de Gennes, *Isr. J. Chem.*, **35**:33–35, 1995.
- [35] E. Helfand et Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**:3592, 1971.
- [36] F. S. Bates et G. D. Wignall, *Phys. Rev. Lett.*, **57**:1429, 1991.
- [37] E. Belaga, *Pour la Science*, **avril**:42–49, 1997.
- [38] L. Neuwirth, *Pour la Science*, **avril**:50–60, 1997.
- [39] P. Tougne, *Pour la Science*, **avril**:61–66, 1997.
- [40] P. Dehornoy, *Pour la Science*, **avril**:68–74, 1997.
- [41] P. Cabeza-Orcel et B. Leclercq, *Pour la Science*, **avril**:76–79, 1997.
- [42] A. Sossinsky, *Pour la Science*, **avril**:82–85, 1997.
- [43] S. F. Edwards, *Proc. Roy. Soc.*, **91**:513–519, 1967.
- [44] A. Comtet, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **26**:5637–5643, 1993.

- [45] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **92**:9–16, 1967.
- [46] P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55** 2:572–579, 1971.
- [47] M. Rubinstein et E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **82**(5):2477–2483, 1985.
- [48] W. W. Graessley et S. F. Edwards, *Polymer*, **22**:1329–1334, 1981.
- [49] R. H. Colby, M. Rubinstein et J.-L. Viovy, *Macromol.*, **25**:996–998, 1992.
- [50] T. A. Kavassalis et J. Noolandi, *Phys. Rev. Lett.*, **59**23:2674–2677, 1987.
- [51] T. A. Kavassalis et J. Noolandi, *Macromol.*, **21**:2869–2879, 1988.
- [52] T. A. Kavassalis et J. Noolandi, *Macromol.*, **22**:2709–2720, 1989.
- [53] Y. H. Lin, *Macromol.*, **20**:3080–3083, 1987.
- [54] P.-G. de Gennes, *J. Physique Lettres*, **35**:L 133, 1974.
- [55] F. Brochard-Wyart et P.-G. de Gennes, *Macromol.*, **10**:1157, 1977.
- [56] F. Brochard-Wyart, *Macromol.*, **44**:39, 1983.
- [57] R. H. Colby et M. Rubinstein, *Macromol.*, **23**:2753, 1990.
- [58] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten et A. Zirkel, *Macromol.*, **27**17:4639–4647, 1994.
- [59] P.-G. de Gennes, *MRS Bulletin*, **16**(1):20–21, 1991.
- [60] M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(17):1946–1949, 1987.
- [61] J.M. Deutsch et T. L. Madden, *J. Chem. Phys.*, **91**:3252, 1989.
- [62] J. Reiter, *J. Chem. Phys.*, **94**:3222, 1991.
- [63] I. Chang, Thèse de doctorat, Univ. Rochester, 1990.
- [64] M. Rubinstein et S. P. Obukhov, *Phys. Rev. Lett.*, **71**12:1856–1859, 1993.
- [65] J.M. Deutsch, *J. Phys. (Paris)*, **48**:141, 1987.
- [66] P.-G. de Gennes, *J. de Physique*, **36**:1199–1203, 1975.
- [67] T. C. B. McLeish, *Physics World*, **March**:32–37, 1995.
- [68] A. Halperin, M. Tirrel et T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.*, **100**:31, 1992.
- [69] P.-G. de Gennes, *Soft Interfaces, The 1994 Dirac Memorial Lecture*, Cambridge Univ. Press, 1996.
- [70] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leger, Y. Marciano et E. Raphaël, *J. Phys. Chem.*, **98**:9405–9410, 1994.

- [71] A. N. Semenov, J. Bonet Avalos, A. Johner et J.-F. Joanny, *Macromol.*, **29**:2179–2196, 1996.
- [72] O. Guiselin, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1992.
- [73] M. Aubouy, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1995.
- [74] M. Aubouy et E. Raphaël, *Macromol.*, **27**:5182–5186, 1994.
- [75] M. Aubouy et E. Raphaël, *C. R. Acad. Sci.*, **318 II**:1181–1184, 1994.
- [76] Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, S. A. Schwarz, X. Zhong, A. Eisenberg, E. J. Kramer, B. B. Sauer et S. Satija, *Phys. Rev. Lett.*, **733**:440–443, 1994.
- [77] G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang et D. Richter, *Adv. Chem. Phys.*, **94**, 1996.
- [78] S. T. Milner, T. A. Witten et M. E. Cates, *Europhys. Lett.*, **55**:413–418, 1988.
- [79] S. T. Milner, T. A. Witten et M. E. Cates, *Macromol.*, **21**:2610–2619, 1988.
- [80] E. B. Zhulina et O. V. Borisov, *J. Coll. Interf. Sci.*, **144(2)**:507–520, 1991.
- [81] M. Daoud et J.-P. Cotton, *J. Phys.*, **43**:531–538, 1982.
- [82] S. Alexander, *J. Physique*, **38**:983–987, 1977.
- [83] P.-G. de Gennes, *Macromol.*, **13**:1069–1075, 1980.
- [84] A. K. Dolan et S. F. Edwards, *Proc. Roy. Soc.*, **A337**:509–516, 1974.
- [85] A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP*, **614**:733–742, 1985.
- [86] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. A. Pincus et E. Raphaël, *Macromol.*, **28**:2979–2981, 1995.
- [87] E. Raphaël, P. A. Pincus et G. H. Fredrickson, *Macromol.*, **26**:1996–2006, 1993.
- [88] D. R. M. Williams, *J. Phys. II France*, **3**:1313–1318, 1993.
- [89] P.-G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **573**:827–863, 1985.
- [90] L. Leibler, A. Ajdari, A. Mourran, G. Coulon et D. Chatenay, In *1993 OUMS conf. on Ordering in Macromolecular Systems*, Osaka, 1994, OUMS, Springer Verlag, Berlin.
- [91] S. T. Milner, T. A. Witten et M. E. Cates, *Macromol.*, **22**:853–861, 1989.
- [92] P. A. Pincus, *Macromol.*, **24**:2912–2919, 1991.
- [93] E. B. Zhulina et O. V. Borisov, *J. Coll. Interf. Sci.*, **144(2)**:507–520, 1991.
- [94] D. F. K. Shim et M. E. Cates, *J. Phys. France*, **50**:3535–3551, 1989.

- [95] C. Marzolin, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1995.
- [96] T. C. Lubensky, *preprint*, 1996.
- [97] F. Brochard-Wyart et P.-G. de Gennes, *Langmuir*, **8**:3033–3037, 1992.
- [98] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes et P. A. Pincus, *C. R. Acad. Sci.*, **314II**:873–878, 1992.
- [99] J. Klein, *Nature*, **271**:143, 1978.
- [100] M. Daoud et P.-G. de Gennes, *J. Polym. Sci.*, **17**:1971, 1979.
- [101] E. Durliat, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1997.
- [102] F. Brochard-Wyart, A. Ajdari, L. Leibler, M. Rubinstein et J.-L. Viovy, *Macromol.*, **27**:803–808, 1994.
- [103] M. Mooney, *J. Rheol.*, **2**, 1931.
- [104] J. J. Benbow et P. Lamb, *SPE Trans.*, **3**, 1963.
- [105] N. El Kissi et J. M. Piau, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **37**:55–94, 1990.
- [106] S. G. Hatziriakos et J. M. Dealy, *J. Rheol.*, **36**(5):845–884, 1992.
- [107] Y. Inn et S. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **763**:467–470, 1996.
- [108] P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.*, **t.288 Série B**:219–220, 1979.
- [109] K. Migler, H. Hervet et L. Leger, *Phys. Rev. Lett.*, **703**:287–290, 1993.
- [110] S. G. Hatziriakos et J. M. Dealy, *J. Rheol.*, pages 497–523, 1991.
- [111] P. Auroy, L. Auvray et L. Leger, *Macromol.*, **24**, 1991.
- [112] H. R. Brown, *Science*, **263**, 1994.
- [113] J. P. Folkers, M. Deruelle, E. Durliat, H. Hervet et L. Léger, Unpublished work, 1997.
- [114] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leibler, J.-L. Viovy et M. Rubinstein, *Physica A*, **204**:17–39, 1994.
- [115] F. Brochard-Wyart, *Europhys. Lett.*, **232**:105–111, 1993.
- [116] S. M. Aharoni, *Macromol.*, **16**:1722–1728, 1983.
- [117] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications 3rd Ed*, Wiley, Singapore, 1970.
- [118] J. Klein, *Macromol.*, **19**:105–118, 1986.

- [119] J. P. Monfort, G. Marin et P. Monge, *Macromol.*, **19**:1979–1988, 1986.
- [120] P.-G. de Gennes, A. Ajdari et H. R. Brown, Unpublished work, 1994.
- [121] J. P. Monfort, G. Marin et P. Monge, *Macromol.*, **17**:1551–1560, 1984.
- [122] P. Cassagnau, Thèse de doctorat, Univ. Pau, France, 1988.
- [123] F. Brochard-Wyart et P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.*, **t. 323 Série IIb**:473–479, 1996.
- [124] M. Gordon, *Proc. Roy. Soc. London*, **268A**:240, 1962.
- [125] A. R. Khokhlov et S. K. Nechaev, *Physics Letters*, **112A(3,4)**:156–160, 1985.
- [126] G. Parisi et N. Surlas, *Phys. Rev. Lett.*, **46**:871, 1981.
- [127] M. Daoud et J.-F. Joanny, *J. de Physique*, **42**:1359–1371, 1981.
- [128] K. Kremer, *Z. Phys.*, **B 45**:149, 1981.
- [129] M. E. Cates et J.M. Deutsch, *J. Physique*, **47**:2121–2128, 1986.
- [130] K. Dodgson, D. Sympson et J. A. Semlyen, *Polymer*, **19**:1285–1289, 1978.
- [131] K. Dodgson, D. J. Bannister et J. A. Semlyen, *Polymer*, **21**:663–667, 1980.
- [132] P.-G. de Gennes, *Macromol.*, **17**:703–704, 1984.
- [133] B. H. Zimm et W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17(12)**:1301–1314, 1949.
- [134] S. J. Clarson, J. E. Mark et J. A. Semlyen, *Polymer Communications*, **27**:244–245, 1986.

Table des matières

Présentation	7
I Statique et dynamique de polymères liquides	11
1 Généralités sur les polymères	13
Résumé	13
Abridged English version	15
Introduction	19
1.1 Types de polymères et applications	20
1.1.1 Classification des matériaux polymères	21
1.1.2 Quelques polymères usuels	24
1.1.3 Copolymères	24
1.1.4 Polymères à l'état liquide	26
1.2 Méthodes de synthèse	29
1.2.1 Classifications des synthèses	31
1.2.2 Influence de la synthèse sur la tacticité	34
1.2.3 Polymérisation par étapes et polydispersité	35
1.2.4 Polymérisation en chaîne et polydispersité	36
1.2.5 Synthèse et branchement	38
1.2.6 Caractérisation et fractionnement	39
2 Polymères fondus:propriétés et mise en oeuvre	43
Résumé	43
Abridged English version	45
Introduction	47
2.1 Rhéologie:définitions et lois de comportement	47
2.1.1 Viscoélasticité linéaire	48
2.1.2 Comportement d'un polymère fondu	52
2.2 Procédés de mise en oeuvre des polymères fondus	57
2.2.1 Moulage	57
2.2.2 Extrusion	58
2.2.3 Matériaux nanostructurés	59
2.3 Instabilités de l'extrudat	59
2.3.1 Description des instabilités	59
2.3.2 Origines possibles des instabilités	60

3	Polymères fondus:éléments de théorie	63
	Résumé	63
	Abridged English version	65
	Introduction	73
3.1	Modélisation d'une chaîne polymère	73
3.1.1	Choix du segment élémentaire	73
3.1.2	Modèles ab initio de la chaîne polymère	75
3.1.3	Etirement et confinement, blob et lois d'échelle	83
3.1.4	Champ moyen et champ auto-cohérent	92
3.1.5	Volume exclu et qualité de solvant	93
3.1.6	Détermination expérimentale du rayon de giration	101
3.2	Chaînes en fondu	103
3.2.1	Chaînes idéales en fondu	104
3.2.2	Une chaîne de longueur différente	107
3.2.3	Longueur de persistance	109
3.2.4	Interface entre deux fondus incompatibles	109
3.2.5	Une chaîne de nature chimique différente	118
3.3	Dynamique de chaînes non-enchevêtrées	124
3.3.1	Dynamique d'une chaîne en solvant	124
3.3.2	Dynamique d'une chaîne en fondu non enchevêtré	125
3.3.3	Viscosité d'un fondu non enchevêtré	125
3.4	Effets d'enchevêtrement	127
3.4.1	Deux types d'enchevêtrements	127
3.4.2	Tube et reptation	137
3.4.3	Prédictions de la masse d'enchevêtrement	145
3.4.4	Prédictions des modèles de reptation	149
3.4.5	Reptation et polymères branchés	157

II Statique et dynamique de chaînes greffées 161

4	Statique de chaînes greffées	163
	Résumé	163
	Abridged English version	165
	Introduction	169
4.1	Brosses et étoiles:définition et modes d'obtention	169
4.1.1	Les brosses polymères	169
4.1.2	Polymères en étoile	170
4.2	Chaînes greffées en bon solvant	172
4.2.1	La brosse Alexander-de Gennes	172
4.2.2	La brosse Milner-Witten-Cates	175
4.2.3	L'étoile Daoud-Cotton	178
4.3	Brosses et étoiles en fondu	181
4.3.1	Brosse en fondu compatible	182
4.3.2	Etoile en fondu compatible	185

4.3.3	Brosses et étoiles en fondu incompatible	189
4.4	Brosse sèche et longueur de pénétration	195
4.4.1	Energie élastique de la brosse	196
4.4.2	Longueur de pénétration et structure de l'interface	202
4.4.3	Propriétés statiques de mouillage	208
5	Glissement sur une surface greffée	211
	Résumé	211
	Abridged English version	213
	Introduction	223
5.1	Idées premières sur le glissement	223
5.1.1	Mise en évidence et explication du glissement	224
5.1.2	Effet "paillason"	225
5.1.3	Mesures du glissement	225
5.2	Etude expérimentale sur un système modèle	225
5.2.1	Dispositif, détection et mesure	226
5.2.2	Traitement de surface	230
5.3	Concepts et modélisations microscopiques I	234
5.3.1	Force exercée par chaque chaîne coulissante	239
5.3.2	Etirement des chaînes greffées et régime marginal	241
5.3.3	Haute vitesse I	244
5.3.4	Greffage saturant	247
5.3.5	Captage:modèles concurrents	249
5.4	Choix du modèle de captage	256
5.4.1	Elongation en greffage épars	257
5.4.2	Elongation en greffage saturant	260
5.4.3	Friction à basse vitesse I	261
5.4.4	Choix du modèle des enchevêtrements binaires	272
5.4.5	Calcul du captage de la couche greffée	274
5.4.6	Poids moléculaire critique	279
5.4.7	Etoiles greffées:un test du modèle	282
5.5	Concepts et modélisations microscopiques II	285
5.5.1	Reptation:visite des chaînes	286
5.5.2	Renouvellement du tube	290
5.5.3	Friction à basse vitesse II	291
5.5.4	Haute vitesse II	295
5.5.5	Réarrangement des greffons	299
5.6	Récapitulatif qualitatif	299
5.7	Comparaison avec d'autres modèles	301
5.7.1	Autres modèles disponibles	301
5.7.2	Prédictions du modèle des enchevêtrements binaires	305
5.7.3	Prédictions du modèle binaire corrélé	314
5.8	Confrontation aux résultats expérimentaux	316
5.8.1	Expériences et premières modifications du modèle de 1992	317
5.8.2	Décalages d'ordres de grandeur	319

5.8.3	Peut-on choisir un modèle de captage?	321
5.8.4	Très haute densité de greffage	322
Conclusion		322

III Autres problèmes 325

6 Perméation de polymères branchés 327

Introduction		327
6.1	Version brève de l'article	329
6.2	Article:Injection Threshold	331

7 Gel olympique 347

Résumé		347
Abridged English version		349
Introduction		355
7.1	Gel Olympique	356
7.1.1	Synthèse des polymères cycliques	356
7.1.2	Impossible synthèse directe du gel	357
7.1.3	Principe de la construction du gel	358
7.2	Seuil de gélification	358
7.2.1	Conditions de concentration et de taille	359
7.2.2	Amas infini sur l'arbre	361
7.2.3	Statistique des enchevêtrements entre anneaux	364
7.2.4	Statique des anneaux en fondu	367
7.2.5	Point de gel	370
7.3	Remarques et conclusions	371
7.3.1	Remarques sur la méthode de calcul sur des arbres	371
7.3.2	Cas de chaînes P longues	373
7.3.3	Des propriétés élastiques spécifiques?	373

8 Etalement d'une goutte par effet Josephson 375

Introduction		375
8.1	Version brève de l'article	377
8.2	Article:Josephson Droplets	378

Conclusion 389

Conclusion (English) 391

Bibliographie 392